

REAKTIONEN AN KOORDINIERTEN AZID-
UND ISOCYANAT-LIGANDEN
IN KOMPLEXEN DER PLATINMETALLE

Konrad v. Werner

1972

**REAKTIONEN AN KOORDINIERTEN AZID- UND ISOCYANAT-
LIGANDEN IN KOMPLEXEN DER PLATINMETALLE**

**Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München**



vorgelegt von

**Konrad v. Werner
aus
Pethau**

1972



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 12. 1972

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Oktober 1969 bis Juni 1972 im Institut
für Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem Lehrer sei an dieser Stelle
für sein herzliches Interesse und anregende Dis-
kussionen gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL

Seite

I	Reaktionen phosphinhaltiger Pseudohalogenid-Komplexe mit kationischen Lewissäuren	
	Einleitung	1
1	Reaktionen an Azidokomplexen	
11	Stabilität und Bindungsverhältnisse komplexer Metallazide	2
12	Diazidokomplexe von Ruthenium- und Kobalt(II)	3
13	Alkylierung und Protonierung von Azidokomplexen	4
14	Zur Struktur azidverbrückter d^8 -Kationen	9
15	Umsetzungen mit Aryldiazonium-Salzen	11
2	Die Oxoniumsalz-Methode - ein einfacher Weg zu pseudohalogenidverbrückten Palladium- und Platin(II)-Kationen	
21	Verbindungen mit Isocyanat- und Isothiocyanat-Brücken: Darstellung und Struktur	15
22	Sonderstellung von Cyanid- und Fulminat-Liganden	19
3	Protonierung von Isocyanato- d^8 -Komplexen in Gegenwart von Alkoholen	
31	Bildung von Urethan-Komplexen	20
32	Darstellung einiger Amido-Komplexe	25
4	Umsetzungen von Azido- und Isocyanato- d^8 -Komplexen mit dem Nitrosyl-Kation	27
41	Nitrosyl-Reaktionen an koordinierten Azid- und Isocyanat-Liganden	
42	Oxidative Additionen von NO^+ an planare Rhodium- und Iridium(I)-Komplexe	29
43	Reaktionen der Azido- und Isocyanato-Komplexe von Rhodium(I) mit NO^+ in Gegenwart von Alkoholen	30

II Carbonylierungsreaktionen an Azido- und Isocyanato-d⁸-Metallkomplexen

Einleitung	37
1 Reaktionen einiger Metallazide mit Kohlenmonoxid	37
2 Carbonylierung von Isocyanato- und Amido-Komplexen in Gegenwart von Alkoholen: Bildung von Alkoxy-carbonyl-Liganden	40
21 Mechanismus der Reaktion des koordinierten Isocyanats mit CO und Alkoholen	45
22 Diskussion der Bindungsverhältnisse in CO ₂ R - Komplexen	47
23 Reaktionen von Alkoxy-carbonyl-Verbindungen	50
3 Umsetzungen von Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-platin(II) mit CO und weiteren Nucleophilen	53

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen	56
1 Darstellung der Azido-Komplexe	
11 Darstellung von Diazido-Ruthenium- und Kobalt(II)-Verbindungen	57
12 Darstellung von trans-L ₂ M(CO)N ₃ (M = Rh, Ir; L = PPh ₃ , PMePh ₂)	57
13 Darstellung von Komplexen mit Azidbrücken	
131 [(Ph ₃ P) ₂ (CO)M(N ₃)M(CO)(PPh ₃) ₂]BF ₄ (M = Rh, Ir)	58
132 Versuch zur Darstellung des Iridium-Stickstoff-Komplexes [(Ph ₃ P) ₂ (N ₂)Ir(N ₃)Ir(CO)(PPh ₃) ₂]BF ₄	59
133 Salze der azidverbrückten Kationen [L ₂ M(N ₃) ₂ ML ₂] ²⁺ (M = Ni L ₂ = DPE; M = Pd, Pt L = PPh ₃)	61
14 Umsetzung von (DPM) ₂ Ru(N ₃) ₂ und (Ph ₃ P) ₂ MN ₃ (M = Cu, Ag) mit Nitrosyl- oder Triäthylxonium-tetrafluoroborat	63
15 Reaktionen mit Aryldiazonium-Salzen	64

2	Darstellung der Palladium- und Platin(II)-Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{X})_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{O}_2\text{CCF}_3, \text{SPh}$)	67
3	Darstellung von Urethankomplexen des Rhodium-, Iridium(I) und Palladium(II)	69
4	Reaktionen unter Bildung von Amido-Komplexen	71
41	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NHC}_2\text{O}_5\text{Et}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)	
42	Amido-Komplexe von Platin- und Kobalt(II)	
43	Isocyanato-Komplexe durch Thermolyse von Amido- Verbindungen	
5	Reaktionen mit dem Nitrosyl-Kation	74
51	Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ mit NOBF_4	
52	Darstellung von Nitrosylkomplexen des Rhodium- und Iridium(I)	
521	Durch oxidative Addition von NOBF_4	74
522	Umsetzung von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$) mit NOBF_4 und Alkoholen	75
6	Reaktionen von Azidokomplexen mit Kohlenmonoxid	78
7	Darstellung und Reaktionen von Alkoxycarbonyl- d ⁸ -Metallkomplexen	
71	Neutrale CO_2R -Verbindungen	80
72	Darstellung der kationischen Komplexe $\text{trans}-$ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{CO}_2\text{R}]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)	82
73	Reaktionen an Alkoxycarbonyl-Komplexen	83
8	Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit weiteren Nucleophilen und CO	86
	Zusammenfassung	87

Im Text benutzte Abkürzungen:

Me = Methyl = CH_3

Et = Äthyl = C_2H_5

Ph = Phenyl = C_6H_5

DPM = 1.2-Bis(diphenylphosphino)methan

DPE = 1.2-Bis(diphenylphosphino)äthan

R = Alkyl-oder Arylrest

M = Übergangsmetall

X = Anion

Abgeschätzte IR-Intensität:

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach

ss = sehr schwach, sch = Schulter

ALLGEMEINER TEIL

I Reaktionen phosphinhaltiger Pseudohalogenid-Komplexe mit kationischen Lewisäuren

Einleitung

In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Übergangs-metallkomplexe mit Pseudohalogenid-Liganden erhalten und deren Struktur und Bindungsverhältnisse untersucht¹⁾. In neuerer Zeit gilt das Interesse vor allem den Reaktionen an koordinierten Pseudohalogenid-Liganden. Zu diesem gegenwärtig sehr aktuellen Gebiet soll die vorliegende Arbeit beitragen.

Die koordinativ ungesättigten planaren d^8 -Komplexe $(Ph_3P)_2MX_2$ ($M = Pd, Pt$) und $trans-(Ph_3P)_2M(CO)X$ ($M = Rh, Ir$) zeichnen sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus. In dieser Arbeit werden daher vor allem Komplexe dieses Typs mit Azid- und Isocyanatliganden untersucht, um die Ergebnisse optimal vergleichen zu können.

Azid und Isocyanat verfügen wie das isoelektronische Allen über 16 Valenzelektronen. Im Unterschied zu diesem sind die höchsten besetzten MO's im N_3^- und NCO^- antibindend²⁾. Die Bildung stabiler σ -Bindungen bei der Wechselwirkung mit Elektronen-Acceptoren (z.B. H^+ , L_nM^+) stellt daher einen energetisch günstigen Prozeß dar. Auch bei den Reaktionen der metallgebundenen Anionen mit kationischen Lewisäuren, die im folgenden beschrieben werden, war ein derartiger Primärschritt zu erwarten.

1) W.Beck und W.P.Fehlhammer, MTP International Rev. of Science, Inorg.Chem.Ser. 1, Vol. 2, 253.

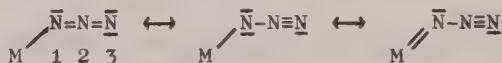
2) B.R.Hollebone, J.chem.Soc. (A) 1971, 3021.

1 Reaktionen an Azidokomplexen

11 Stabilität und Bindungsverhältnisse komplexer Metallazide

Das Azidion zählt seit Birkenbach zur Klasse der Pseudohalogenide³⁾. Wegen der leicht eintretenden intramolekularen Redoxreaktion $(\text{MN}_3)^{n+} \rightarrow \text{M}^{(n-1)+} + \frac{3}{2} \text{N}_2$ neigen homogene Azide der schweren Übergangsmetalle zum spontanen Zerfall. Sie lassen sich jedoch durch Einführung deformierbarer, großvolumiger Liganden oder Kationen weitgehend "entschärfen". Diese Stabilisierung ist vor allem auf eine Abnahme des Stickstoffanteils pro Elementarzelle (Verdünnung) wie auch auf elektronische Effekte zurückzuführen.

Die Bindungsverhältnisse in Azidokomplexen lassen sich durch folgende valence-bond-Grenzstrukturen beschreiben:



Der gewinkelte Bau der MN_3 -Gruppe sowie der gegenüber $\text{N}_1\text{-N}_2$ kürzere Bindungsabstand $\text{N}_2\text{-N}_3$ ergeben sich aus Röntgen-Strukturbestimmungen. Im Gegensatz zum Ion ist die symmetrische Gruppenschwingung $\nu_s \text{N}_3$ des Azidliganden IR-aktiv. In den ^{14}N -Kernresonanzspektren von Azidokomplexen⁴⁾ werden drei Signale beobachtet, deren chemische Verschiebung den für organische Azide RN_3 gefundenen Werten entspricht ($\delta \text{N}_1 > \delta \text{N}_3 > \delta \text{N}_2$).

Der aus Elektronenspektren erhaltene, relativ kleine Ligandenfeldparameter Δ weist darauf hin, daß das Azidion gegenüber dem Metall als π -Donator wirkt^{5,6)}. Dies wird

3) L.Birkenbach und K.Kellermann, Ber.dtsch.chem.Ges.58, 786(1925).

4) W.Beck, W.Becker, K.F.Chew, W.Derbyshire, N.Logan, D.M.Revitt und D.B.Sowerby, J.C.S.Dalton 1972, 245.

5) P.J.Staples und M.L.Tobe, J.chem.Soc.[London] 1960, 4812.

6) W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler und K.Feldt, Chem.Ber.100, 2335(1967).

D.F.Gutterman und H.B.Gray, J.Amer.Chem.Soc.95, 3364(1973).

H.-H.Schmidtke und D.Garthoff, J.Amer.Chem.Soc.89, 1517(1967);

Z.Naturforsch.249, 126(1969).

durch die hohe IR-Intensität der CO- und CN-Valenzschwingungen planarer Azido- d^8 -Komplexe mit trans-Struktur bestätigt⁷⁾. Ein weiterer Hinweis ergibt sich aus der aus XPE-Spektren ermittelten niedrigen Pt 4f-Bindungsenergie von $(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$ gegenüber den entsprechenden Isocyanat- und Fulminatverbindungen⁸⁾.

12 Diazidokomplexe von Ruthenium- und Kobalt(II)

Die oktaedrischen, koordinativ gesättigten d^6 -Komplexe (Diphosphin) $_2M(N_3)_2$ ($M = Ru, Os(II)$) sollten einen interessanten Reaktivitäts-Vergleich mit planaren d^8 -Metallaziden ermöglichen.

Als Ausgangsmaterial boten sich die von Chatt beschriebenen trans-Dichlorokomplexe⁹⁾ an, da diese leichter als die cis-Verbindungen zugänglich sind. Allerdings verläuft die nucleophile Substitution von Cl^- durch andere Anionen bei der trans-Form erheblich langsamer als bei den cis-Komplexen: Selbst bei sehr langer Versuchsdauer tritt beim Schütteln einer Lösung von trans-(DPM) $_2RuCl_2$ in Methylenchlorid mit überschüssigem Natrium- oder Tetraäthylammoniumazid keine Reaktion ein. Das leuchtend gelbe trans-(DPM) $_2Ru(N_3)_2$ - auf anderem Wege bereits früher in mäßiger Ausbeute erhalten¹⁰⁾ - entsteht jedoch innerhalb von 22 Stunden quantitativ bei der Umsetzung mit NEt_4N_3 in siedendem *) Benzol/Äthanol.

*) Es ist anzunehmen, daß sich bei höherer Temperatur der thermodynamisch stabilere trans-Dichlorokomplex im Gleichgewicht mit der cis-Form befindet; der trans-Effekt des Phosphins erleichtert dann die Substitution.

7) R.Schlodder, S.Vogler und W.Beck, Z.Naturforsch.27b (1972), 463.

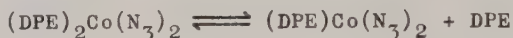
8) W.Beck, Organometal.Chem.Rev.A, 7(1971)159.

9) J.Chatt und R.G.Hayter, J.Chem.Soc.[London]1961, 896.

10) M.Bauder, Dissertation, TH München 1969.

Bei einer ähnlich durchgeführten Reaktion (10 tages Erhitzen in EtOH) mit Kaliumcyanat konnte nur der gemischte Komplex $(DPM)_2Ru(Cl)NCO$ isoliert werden. Unter entsprechenden Bedingungen reagiert $trans-(DPM)_2OsCl_2$ mit N_3^- oder NCO^- nicht.

Aus wasserfreiem $CoCl_2$, zwei Äquivalenten DPE und NEt_4N_3 (in geringem Überschuß) erhält man in Athanol $cis-(DPE)_2Co(N_3)_2$. Auf Grund der Analyse und des zu niedrig gefundenen Molekulargewichts tritt vermutlich in Lösung Dissoziation ein, gemäß:



13 Alkylierung und Protonierung von Azidokomplexen

Bei organischen und Silylaziden erfolgt der elektrophile Angriff z.B. von H^+ oder einer Lewis-Säure (AlR_3 , $SbCl_5$, R^+) stets am elektronenreicheren N_1 -Atom der Azidgruppe^{11,12}.

Dies stimmt mit der Orientierung von asymmetrisch substituierten Dipolarophilen bei Cycloadditionen organischer Azide überein¹³.

Auch die Addition des Protons an $[Co(NH_3)_5N_3]^{2+}$ unter Bildung von $[Co(NH_3)_5HN_3]^{3+}$ erfolgt am N_1 -Atom¹⁴. Die Protonierung der analogen Ruthenium- und Iridium-Pentammin-Verbindungen führt unter Stickstoff-Abspaltung zu Nitren-Zwischenstufen¹⁵.

11) N.Wiberg und K.H.Schmid, Angew.Chem. 76, 380 (1964); Chem.Ber. 100, 741, 748 (1967); N.Wiberg und W.Ch.Joo, J.organomet.Chem. 22, 333, 341, 349 (1970).

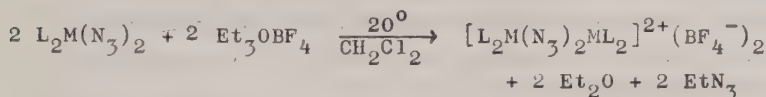
12) G.L'Abbé, Chem.Reviews 69, 345 (1969).

13) R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 617 (1963); R.Huisgen und G.Szeimies, Chem.Ber. 98, 1153 (1965).

14) F.Monacelli, G.Mattogno, D.Gattegno und M.Maltese, Inorg. Chem. 9, 686 (1970)

15) L.A.P.Kane-Maguire, P.S.Sheridan, F.Basolo und R.G.Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5865 (1970); B.C.Lane, J.W.Mc Donald, F.Basolo und R.G.Pearson, ebenda, 94, 3786 (1972).

Mit Oxoniumsalzen schien in ähnlicher Weise die Bildung eines koordinierten organischen Azids durch N_1 -Alkylierung möglich. Die Reaktionen von Diazido-nickel, palladium- und platin(II)-Komplexen mit Et_3OBF_4 verlaufen jedoch quantitativ unter Bildung der azidverbrückten Kationen:



M = Ni; L_2 = DPE

M = Pd, Pt; L = PPh_3

Es erfolgt somit eine Azidabstraktion; der primär anzunehmende koordinativ ungesättigte Monoazidokomplex dimerisiert sich zum stabilen zweikernigen Kation, das für M = Pd, Pt auch mit BF_3 zugänglich ist¹⁶⁾.

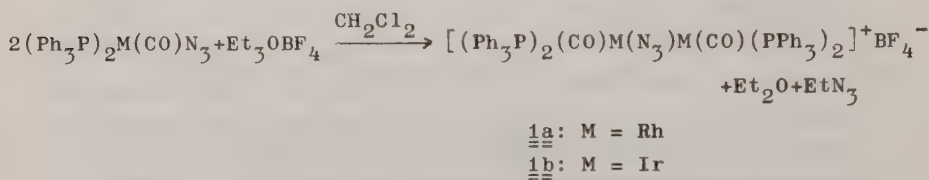
Der Verlauf der Reaktion von $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ mit Et_3OBF_4 wurde bei -78° IR-spektroskopisch verfolgt. Die alkylierte Zwischenstufe ($\nu_{as}N_3: 2141cm^{-1}$) zerfällt rasch in die Produkte. Eine bei $2119cm^{-1}$ beobachtete starke Absorption konnte mit Hilfe einer unabhängig hergestellten Vergleichssubstanz $\nu_{as}N_3$ des Äthylazids zugeordnet werden.

Der Palladium-Komplex bildet bei 50° in Diäthylsulfat das dimere Kation mit $EtOSO_3^-$ als Anion. Mit Alkylhalogeniden und Grignards findet Substitution von Azid durch Halogenid statt; so entsteht mit Äthyljodid das rote Dijodid $(Ph_3P)_2PdJ_2$, mit Phenylmagnesiumbromid $(Ph_3P)_2PdBr_2$. Bei der Einwirkung starker Säuren wie $HClO_4$, HBF_4 (in Wasser/Methylenchlorid), deren korrespondierende Basen "schwache" Liganden darstellen, auf $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ werden ebenfalls die azidverbrückten Kationen gebildet. Dagegen erhält man mit Trifluoressigsäure die Bis-trifluoraceto-komplexe $(Ph_3P)_2M(O_2CCF_3)_2$, wobei die beiden Azidgruppen

16) W.P.Fehlhammer, W.Beck und P.Pöllmann, Chem.Ber.102, 3903(1969).

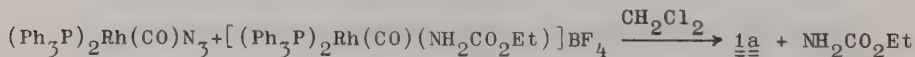
verschieden rasch reagieren. IR-spektroskopisch läßt sich der gemischte Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ nachweisen. Bei der Protonierung wird wie bei der Alkylierung für Palladium eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als für Platin gefunden.

Entsprechend lassen sich aus trans-Monoazido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium und -iridium und Et_3OBF_4 dimere einwertige Kationen mit nur einer Azidbrücke darstellen:

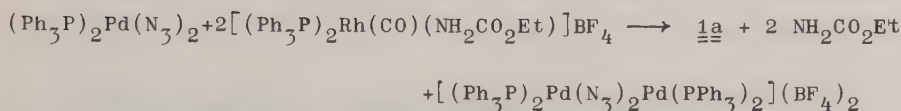
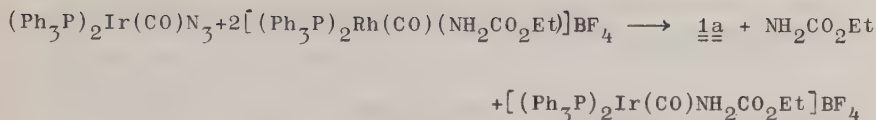


Die Bildung dieser Verbindungen kann als Lewis-Säure/Base-Reaktion gedeutet werden; durch Abspaltung von Äthylazid entsteht zunächst das nur dreifach koordinierte Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})]^+$, das am freien Elektronenpaar des N_1 -Atoms eines unveränderten Azido-Komplexes angreift. Mit dem stärker basischen Methyldiphenylphosphin-Liganden erfolgt keine Verbrückung.

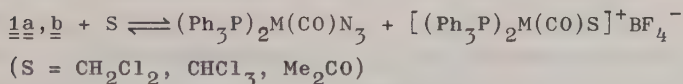
In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus erhält man $\underline{\underline{1a}}$ auch durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ mit kationischen Komplexen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, PPh_3 ; vergl. S. 21), in denen L leicht zu substituieren ist, z.B.



Versuche, in analoger Reaktion einen "gemischten" azidverbrückten Komplex zu erhalten, führten nur zu den stabileren homogenen Verbindungen:



In Lösungen von 1a und 1b in polaren organischen Solventien wird die M-N₃-M-Brücke gespalten, gemäß



Dabei ist 1a wesentlich stabiler als 1b, wie sich IR-spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ von 1 und am Auftreten der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ zeigen läßt. Die CO-Absorptionen der Kationen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{S}]^+$ liegen zufällig bei ähnlichen Frequenzen wie in den Azidokomplexen, so daß auch in Lösung nur eine breite ν_{CO} beobachtet wird.

Mit "starken" Liganden wie Triphenylphosphin und Kohlenmonoxid (vergl. S. 39) lassen sich die entsprechenden monomeren Komplexe isolieren:

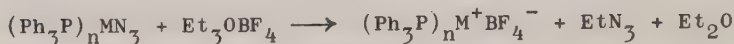


Trans-(DPM)₂Ru(N₃)₂ bildet mit Et₃OBF₄ den Komplex [(DPM)₂RuN₃]⁺BF₄⁻, der nach IR-Spektren und Molekulargewicht keine Azidbrücken enthält. Stickstoffbasen (z.B. Pyridin) addieren sich nicht an dieses 5 fach koordinierte Kation.

Bei der Reaktion der phosphinhaltigen Azido-d¹⁰-Komplexe von Kupfer-, Silber- und Gold(I)¹⁷⁾ mit Oxoniumsalz ent-

17) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. 102, 1976 (1969).

stehen erwartungsgemäß die azidfreien, koordinativ ungesättigten Kationen:



M = Cu, Ag; n = 2

M = Au; n = 1

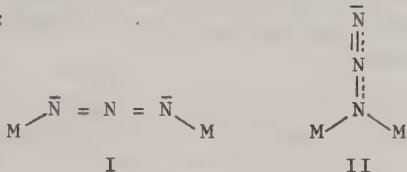
In allen Fällen gelangt man auch durch stöchiometrische Umsetzung der monomeren Azido-Komplexe mit Nitrosyltetrafluoroborat zu den beschriebenen Kationen. Diese NO^+ -Reaktionen werden in einem gesonderten Kapitel (I 4, S.27) besprochen.

Tab. 1. IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Azidokomplexen
(in Nujol)

	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	νCO
trans-(DPM) $_2$ Ru(N $_3$) $_2$	2046sst, 2031sch	1335s	-
[(DPM) $_2$ RuN $_3$] BF_4	2033,5st	1330ss	-
cis-(DPE) $_2$ Co(N $_3$) $_2$	2062st, 2050st	1335s	-
(Ph $_3$ P) $_2$ Rh(CO)N $_3$	2066sst	1340s	1962,5sst
(Ph $_2$ MeP) $_2$ Rh(CO)N $_3$	2062sst	1334s	1982sst
(Ph $_3$ P) $_2$ Ir(CO)N $_3$	2075sst	1342s	1953sst
(Ph $_2$ MeP) $_2$ Ir(CO)N $_3$	2071sst	1333s	1969sst
{[(Ph $_3$ P) $_2$ (CO)Rh] $_2$ N $_3$ } BF_4	2163st	1280ss	1975,5sst
{[(Ph $_3$ P) $_2$ (CO)Ir] $_2$ N $_3$ } BF_4	2200st	1280ss	1969,5sst
(DPE)Ni(N $_3$) $_2$	2047sst, 2029m	1283s-m	-
(Ph $_3$ P) $_2$ Pd(N $_3$) $_2$	2035sst, 2020sch	1283m	-
(Ph $_3$ P) $_2$ Pt(N $_3$) $_2$	2053sst, 2037sst	1280m	-
[(DPE)NiN $_3$] $_2$ (BF $_4$) $_2$	2079sst	1260m-st	-
[(Ph $_3$ P) $_2$ PdN $_3$] $_2$ (BF $_4$) $_2$	2079sst	1261st	-
(ClO $_4$) $_2$	2079sst	1256st	-
(EtOSO $_3$) $_2$	2077sst	1279m-st	-
[(Ph $_3$ P) $_2$ PtN $_3$] $_2$ (BF $_4$) $_2$	2090,5sst	1237m-st	-

14 Struktur azidverbrückter d⁸-Kationen

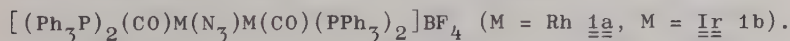
Für den Bau einer Azid-Brücke gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:



Das Vorliegen von (I) wurde in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3]_2$ (ν_{asN_3} : 2054cm^{-1}) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert¹⁸⁾ und in $[(\text{acac})_2\text{CoN}_3]_2$ auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums postuliert¹⁹⁾.

Die Röntgenstrukturdaten von $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{N}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ ²⁰⁾ und $[(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ ²¹⁾ beweisen dagegen eine Bindung gemäß (II). Wie die Palladium-Verbindung zeigen auch $[(\text{DPE})\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}(\text{DPE})]^{2+}$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) die Brücken ν_{asN_3} -Schwingungen bei $2070 - 2090\text{cm}^{-1}$; die entsprechenden monomeren Azidokomplexe absorbieren um $30-40\text{cm}^{-1}$ bei kleineren Wellenzahlen. Für "N-Diazonium-Brücken" (II) spricht vor allem die im IR-Spektrum der verbrückten Komplexe als mittlere bis starke Bande gefundene ν_{sN_3} (vergl. Tab.1); sowohl für die hier untersuchten Kationen (Punktgruppe D_{2h}) als auch für die isoelektronischen Verbindungen $[(\text{CO})_2\text{RhN}_3]_2$ ²²⁾, $[\text{Me}_2\text{AuN}_3]_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$ ²³⁾ erscheint daher diese Art der Verknüpfung zweier Metallatome über ein gemeinsames N-Atom gesichert.

Von besonderem Interesse ist die Struktur von



18) R.F.Ziolo, A.P.Gaughan, Z.Dori, C.G.Pierpont und R.Eisenberg, J.Amer.Chem.Soc. 92, 738 (1970); Inorg.Chem. 10, 1289 (1971).

19) D.R.Herrington und L.J.Boucher, Inorg.Nucl.Chem.Letters 7 (1971) 1091.

20) R.Mason, G.A.Rusholme, W.Beck, H.Engelmann, K.Joos, B.Lindenbergl und H.S.Smedal, Chem.Comm. 496 (1971).

21) W.P.Fehlhammer und L.F.Dahl, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3377, (1972).

22) L.Busetto, A.Palazzi und R.Ros, Inorg.Chem. 9, 2792 (1970).

23) W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann und R.S.Tobias, Inorg. Chim.Acta 2, 467 (1968).

1a kristallisiert aus Diglyme monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (No 14, $C_{2h}^{5(24*)}$); die Elementarzelle (Besetzung: $4([Rh_2C_7H_6O_2N_3P_4] BF_4 \cdot 2 \text{ Diglyme})$) zeigt folgende Abmessungen:

$$a = 23,43; b = 15,49; c = 23,62 \overset{0}{A}; V = 8285,5 \overset{0}{A}^3; \\ \alpha = \gamma = 90,0^\circ; \beta = 104,0^\circ.$$

1a und 1b zeigen die ν_{asN_3} bei unerwartet hohen Wellenzahlen (Tab.1). Ähnlich große ν_{asN_3} -Frequenzen wurden für $[BCl_2N_3]_3$, $[SbCl_4N_3]_2$ ²⁵⁾ und $[W(CO)_2ClN_3]$ ²⁶⁾ gefunden. In den Bor- und Antimonazidverbindungen²⁷⁾ liegen nach Röntgen-Strukturuntersuchungen ebenfalls N_3 -Brücken über ein N-Atom vor.

Tab. 2 ^{14}N -chemische Verschiebung [ppm] einiger Azidokomplexe in Methylenchlorid (bezogen auf gesättigte, wäßrige $NaNO_3$ -Lösung)^{*)}

	δN_1	δN_2	δN_3
$(Ph_3P)_2Rh(CO)N_3$	365	117	233
$\{[(Ph_3P)_2(CO)Rh]_2N_3\}BF_4$	362	139	252
$(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$	363	140	230
$[(Ph_3P)_2PdN_3]_2(BF_4)_2$	365	129	192

24) W.P.Fehlhammer, persönl.Mitteil.; *) International Tables for X-Ray Crystallography Vol.I, The Kynoch Press, England 1969, p.99.

25) P.J.Paetzold, M.Gayoso und K.Dehnicke, Chem.Ber. 98, 1173 (1965); N.Wiberg und K.H.Schmid, ebenda 100, 741 (1967).

26) G.Lange und K.Dehnicke, Z.anorg.allg.Chem. 344, 167 (1966).

27) U.Müller, Z.anorg.allg.Chem. 382, 110 (1971); H.Bärnighausen, pers.Mitteil.

*) Den Herren Dipl.-Chem.B.Wrackmeyer und Dr.W.Becker danke ich für Aufnahme und Auswertung der ^{14}N -Spektren.

Raman- und ESCA-Spektren von 1a, b ließen sich nicht erhalten, da unter den Meßbedingungen Zersetzung eintritt.

Die ^{14}N -NMR-Spektren von 1a und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$, die drei ^{14}N -Signale entsprechend drei nicht äquivalenten N-Atomen⁴⁾ zeigen, weisen auf die Brücke (II) hin. Die hohen $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenzen in 1a und 1b sind möglicherweise auf einen großen M-N-M-Winkel mit sp^2 -hybridisiertem N-Brückenatom ähnlich wie in $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ ($127,5^\circ$) zurückzuführen, während in $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ und $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{N}_3)_3]^-$ der $\angle$ M-N-M 103° bzw. 88° beträgt. Ein großer $\angle$ M-N-M in den diamagnetischen²⁸⁾ 1a und 1b ist durchaus plausibel, da zwischen den Metallen mit 16er Elektronenschale keine Wechselwirkung anzunehmen ist. In $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{NO})\text{IrOIr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)^{29)}$ z.B. verkleinert die Metall-Metallbindung den $\angle$ Ir-O-Ir auf 82° . Unerwartet ist das Auftreten einer, allerdings sehr breiten CO-Schwingung in 1a, b. Bei der vorgeschlagenen Struktur (II) ist als höchste Symmetrie C_{2v} möglich, die 2 ν_{CO} fordert. Aus sterischen Gründen werden jedoch die beiden $\text{P}_2\text{M}(\text{CO})\text{N}$ -Ebenen gegeneinander verdreht sein (Punktgruppe C_2). Möglicherweise erscheinen die beiden erwarteten CO-Banden wegen der großen Halbwertsbreite (36cm^{-1} in CHCl_3) im Spektrum nicht mehr getrennt.

15 Umsetzungen mit Aryldiazonium-Salzen

Aromatische Diazoniumsalze zeichnen sich durch beachtliche Stabilität und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bei organischen Synthesen aus. Die Reaktivität der N_2^+ -Gruppe am Phenylring wird durch Art und Stellung von Zweitsubstituenten bestimmt. Für o- und p-Substituenten mit +M-Effekt senkt die Beteiligung einer

28) Gemessen in CHCl_3 nach der NMR-Methode, vergl. D.F. Evans, J. chem. Soc. [London] (1959) 2003.

29) P. Carty, A. Walker, M. Mathew und G. J. Palenik, Chem. Commun. 1374 (1969).

chinoiden Struktur den Dreifachbindungs-Charakter der N-N-Bindung (Tab.3). Da diesbezügliche IR-Angaben³⁰⁾ relativ ungenau sind, wurden die Absorptionen einiger p-substituierter Aryldiazonium-tetrafluoroborate erneut vermessen:

Tab. 3 IR-Daten von R--N₂⁺BF₄⁻ (cm⁻¹, in Nujol)

R	ν N ₂	
Me ₂ N	2167,3sst; 2243s-m;	ν BF ₄ 1050st, breit
MeO	2252,5sst	
H	2295,5st	
F	2295,0st; 2138,2m	
O ₂ N	2306,7st;	ν_{as} NO ₂ 1538sst, ν_s 1355st

Wie Ugi fand, werden bei der Einwirkung von Aryldiazonium-Salzen auf das Azidion Arylpentazole neben organischen Aziden und Stickstoff gebildet³¹⁾. Eine UV-spektrometrische Untersuchung ergab Ar-N=N=N=N=N als gemeinsame Zwischenstufe³²⁾.

Es war naheliegend, diese interessante Reaktion auf komplexe Azide zu übertragen, wobei Verbindungen mit neutralen Arylpentazol-Liganden entstehen könnten. Die UV-Spektren von Pentazolen und vergleichbarer Tetrazole zeigen große Ähnlichkeit. Obwohl Tetrazole relativ schwache Liganden sind, ergeben sie mit einer Reihe von Metallsalzen Komplexe³³⁾.

Die Koordination eines Pentazols über eines der Ring-N-Atome sollte durch Störung der π -Delokalisierung

30) M.Aroney, R.J.W.Le Fèvre und R.L.Werner, J.chem.Soc. [London] (1955), 276; K.B.Whetsel, G.F.Hawkins und F.E.Johnson, J.Amer.Chem.Soc. 78, 3360 (1956).

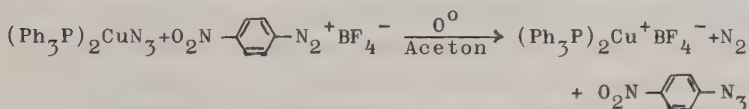
31) J.Ugi, H.Perlinger und L.Behringer, Chem. Ber. 91, 2324 (1958).

32) C.D.Ritchie und D.J.Wright, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2429 (1971).

33) A.J.Popov, Coord.Chem.Rev. 4 (1969) 463.

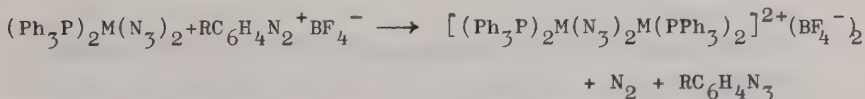
zu einer Stabilitätsabnahme führen. Komplexe dieser - ohnehin sehr zersetzlichen - Verbindungen waren demnach nur mit elektronenliefernden p-Substituenten unter Verwendung polarer Lösungsmittel zu erwarten.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3$ reagiert mit $\text{p-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$ bei -20° in Aceton zu einer BF_4^- -freien organischen Substanz, die jedoch mit dem als Vergleichssubstanz hergestellten p-Dimethylaminopentazol nicht identisch ist. Mit p-Nitrophenyldiazonium-Salz entsteht p-Nitrophenylazid ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$: 2121cm^{-1}):



Die Bildung der beobachteten Produkte läßt sich sowohl über eine bimolekulare Ionenrekombination als auch über einen radikalischen Mechanismus analog der Sandmeyer-Reaktion erklären.

Die Diazido-Palladium- und Platin-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ liefern unter entsprechenden Bedingungen die azidverbrückten Kationen:

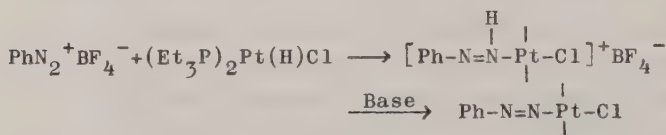


Auch in diesem Fall konnten keine Arylpentazole nachgewiesen werden. Nach Sutton und Mitarbeitern entstehen bei der Reaktion von $\text{trans-(Ph}_3\text{P)}_2\text{Ir(CO)Cl}$ mit Diazoniumsalzen Tetrazen- oder Diimid-Komplexe³⁴⁾. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir(CO)N}_3$ reagiert mit Benzoldiazoniumtetrafluoroborat unter Verschwinden der Azid- und N_2 -Banden. Das als gelbes Öl

34) F.W.B.Einstein, A.B.Gilchrist, G.W.Rayner-Canham, D.Sutton, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1826 (1971); ebenda 94, 645 (1972).

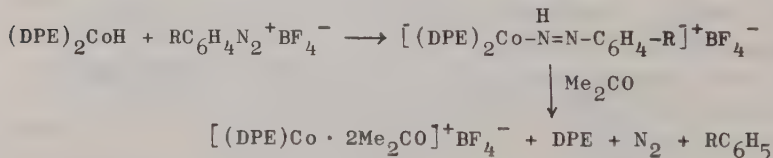
anfallende BF_4^- -Salz ($\nu\text{CO } 2036\text{cm}^{-1}$) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Wie von Parshall entdeckt wurde, lassen sich aus trans-Hydrido-chloro-Komplexen des Platins und Diazoniumsalzen auf bequeme Weise Arylazo-Verbindungen gewinnen³⁵⁾:



Ähnliche, mit $(\text{DPE})_2\text{CoH}$ in Aceton durchgeführte Umsetzungen ergeben eine farblose Substanz, die keinen Stickstoff enthält; das Protonen-Resonanzspektrum zeigt 2 Moleküle Aceton pro Kobalt an ($\tau\text{Me} = 7,9$ in CDCl_3), das IR-Spektrum eine gegenüber freiem Me_2CO langwellig verschobene νCO bei 1685cm^{-1} .

Die Reaktion nimmt vermutlich folgenden Verlauf:



Die Zusammensetzung des erhaltenen Komplexes wird durch die Analyse bestätigt und ist unabhängig vom Substituenten R.

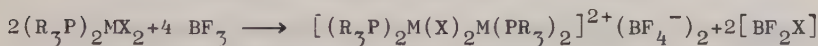
Versuche, auf neuen Wegen (Substitution von N_2 durch $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}$; Alkylierung mit Et_3OBF_4 am N_2 -Atom des koordinierten Stickstoff-Liganden in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{N}_2)$) zu Diimido-Komplexen zu gelangen, führten ebenfalls nicht zum Ziel.

35) G.W.Parshall, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2133 (1965).

2 Die Oxoniumsalz-Methode - ein einfacher Weg zu pseudohalogenidverbrückten Palladium- und Platin(II)-Kationen

2.1 Verbindungen mit Isocyanat- und Isothiocyanat-Brücken: Darstellung und Struktur

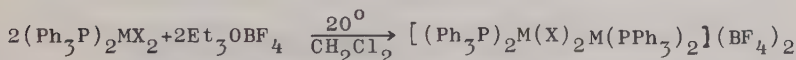
Durch Umsetzung von Borhalogeniden (z.B. BF_3) mit Bis-trialkyl bzw. -arylphosphin-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ entstehen verbrückte Kationen^{36,16}:



M = Pd, Pt

X = Cl, Br, J, N₃

Ein experimentell einfacherer Weg besteht, wie bereits am Beispiel der Azide (vgl. S.5) gezeigt, in der partiellen Alkylierung von X^- -Liganden mit Triäthylloxonium-Salzen, gemäß



X = Cl, N₃, NCO, NCS

+ 2(EtX) + 2Et₂O

Die Verbindungen sind in Methylenchlorid nur wenig dissoziiert, im stärker polaren Aceton jedoch 1:2-Elektrolyte. Zur Darstellung der verbrückten Isocyanate muß alkohol-freies CH_2Cl_2 ^{*)} als Lösungsmittel verwendet werden, um die in Abschnitt I,3(S.23) beschriebene Urethan-Bildung

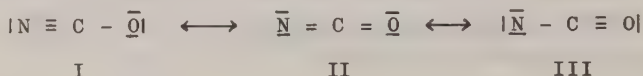
- 36) P.M.Druce, M.F.Lappert und P.N.K.Riley, Chem.Comm. 1967, 486; J.C.S.Dalton 1972, 438; H.C.Clark, K.R.Dixon und W.J.Jacobs, Chem. Commun. 1968, 93; J.Amer.Chem.Soc. 91, 1346 (1969).

*) Das handelsübliche Dichlormethan (u.a. Uvasol- CH_2Cl_2 der Fa.Merck) enthält etwa 0,5% Äthanol.

zu vermeiden.

Im Gegensatz zu den Azido-Komplexen konnten die BF_4^- -Salze der Kationen $[(\text{DPE})\text{Ni}(\text{X})_2\text{Ni}(\text{DPE})]^{2+}$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{MXM}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ nicht analysenrein isoliert werden.

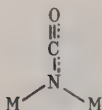
Der Grundzustand des Cyanat-Ions wird durch folgende Mesomerie beschrieben:



Norbury und Sinha geben die Beteiligung der Resonanzformen (I), (II) und (III) mit 75, 1 bzw. 24% an³⁷⁾.

Wie sich durch Variation der Kraftkonstanten f_{NC} und f_{CO} zeigen läßt, führt ein steigender Beitrag von (I) zu größeren, von (III) dagegen zu kleineren $\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$ -Frequenzen³⁸⁾.

Soweit bisher bekannt, ist in allen stabilen NCO-Komplexen der Ligand über das N-Atom an das Metall gebunden. Für die symmetrische Isocyanat-Brücke,



die z.B. in $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{NCO}]_2$ röntgenographisch nachgewiesen wurde³⁹⁾,

ist ein verstärkter Bindungsanteil von (II) und (III) anzunehmen. In Übereinstimmung damit zeigen die in Tabelle 4 aufgeführten dimeren Kationen gegenüber den endständigen NCO-Liganden (vgl. S. 40) um $40\text{--}60\text{cm}^{-1}$ (Ni , Pd , Pt), bzw. 70cm^{-1} (Rh , Ir) langwellig verschobene $\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$ -Banden^{*)}. Somit enthalten diese Komplexe, wie

37) A.H.Norbury und A.J.P.Sinha, J.chem.Soc.A(1968),1598.

38) J.Nelson und S.M.Nelson, J.chem.Soc.A(1969),1597.

39) R.B.Saillant, persönl.Mitteil.

*) Die $\nu_{\text{as}}^{\text{N}_3}$ von Azidbrücken absorbieren dagegen bei größeren Wellenzahlen als die von endständigen N_3 -Liganden.

die entsprechenden Azide und das polymere $(\text{AgNCO})_x$ - mit Ag-N-Ag-N- Zickzackketten⁴⁰⁾ - nur M-N-M-Brücken.

Die im freien Ion entartete δNCO bei 600cm^{-1} spaltet in Komplexen mit NCO-Brücken bis zu 70cm^{-1} auf; statt des Fermi-Dubletts (Kopplung von 2δ und $\nu_s\text{NCO}$; z.B. in KNCO) wird nur eine Bande für die pseudosymmetrische Valenzschwingung $\nu_s\text{NCO}$ gefunden.

Tab.4 IR-Absorptionen verbrückter Isocyanat- und Thioisocyanat- d^8 -Komplexe (cm^{-1} , in Nujol)

	ν_{as}	ν_s
$\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}]_2\text{NCO}\}\text{BF}_4^a)$	2178st	?
$\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2\text{NCO}\}\text{BF}_4^a)$	2165st	?
$[(\text{DPE})\text{NiNCO}]_2(\text{BF}_4)_2^a)$	2179sst	1280s
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdNCO}]_2(\text{BF}_4)_2^b)$	2172, 2152sst	1293ss
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtNCO}]_2(\text{BF}_4)_2^c)$	2182st, 2169sst	1295s
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdNCS}]_2(\text{BF}_4)_2$	2149sst	?
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtNCS}]_2(\text{BF}_4)_2$	2170sst, 2160st	?

a) Nur spektroskopisch nachgewiesen.

b) $\delta_1\text{NCO}$ 668s, δ_2 596s-m c) $\delta_1\text{NCO}$ 665(?), δ_2 590m.

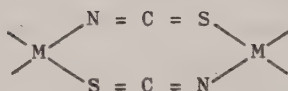
Im Rahmen zahlreicher Untersuchungen über den ambidenten Charakter von Pseudohalogenid-Ionen wurden komplexe Thiocyanate besonders eingehend studiert⁴¹⁾. Zwischen S- und N-Koordination des SCN^- -Ions besteht häufig nur ein geringer Energieunterschied. Welches der beiden Bindungsisomeren im speziellen Fall auftritt, hängt von mehreren Faktoren ab¹⁾: "Härte" des Metalls (bedingt durch Oxidationsstufe und Ordnungszahl des Zentralions, Konfiguration des Komplexes, elektronische Einflüsse anderer Liganden), sterische Effekte, Temperatur, Eigen-

40) D.Britton und J.D.Dunitz, Acta Cryst.(1965), 18, 424.

41) J.L.Burmeister, Coord.Chem.Rev.(1966) 1, 205.

schaften (besonders Dielektrizitätskonstante) des verwendeten Lösungsmittels⁴²⁾.

S-gebundene Thio- und Selenocyanate zeigen die $\nu_{\text{as}}^{\text{XCN}}$ bei etwas größeren Wellenzahlen als die N-Isomeren (die Intensitäten verhalten sich umgekehrt); in Verbindungen mit M-NCX-M-Brücken wird $\nu_{\text{as}}^{\text{XCN}}$ bei noch höheren Frequenzen gefunden⁴³⁾. Daher ergibt sich für die Palladium- und Platin-Salze mit SCN-Brücken (vgl.Tab.4) ebenfalls eine Verknüpfung der Metalle über die N- und S-Atome (C_{2h} -Symmetrie):



Die Stabilität der Kationen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{X})_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ sinkt in der Reihe $\text{X} = \text{N}_3 > \text{NCS} \geq \text{Cl} > \text{NCO}$. Jordan und Balahura untersuchten die Kinetik der Chrom(II)-Reduktion von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{X})]^{2+}$ ($\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}, \text{NCS}$). Entsprechend einem "innersphere"-Brücken-Mechanismus wurden mit allen Pseudohalogeniden sehr ähnliche $\Delta S^\ddagger$ -Werte gemessen; dagegen tritt beim Isocyanat-Komplex die höchste Aktivierungsenthalpie auf, da das NCO^- -Ion der schwächste Brückenbildner ist⁴⁴⁾.

Durch Einwirkung von Et_3OBF_4 auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$ erhält man erwartungsgemäß die dimeren Kationen mit Trifluoracetat- bzw. Thiophenolat-Brücken. Während in den meisten Palladium-Komplexen mit zweizähligen Acetat-Brückenliganden die Carboxylat- $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}_2}$ -Schwingung bei etwa 1570cm^{-1} beobachtet wird⁴⁵⁾, absorbiert $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ bei 1681cm^{-1} . In der Vanadin(III)-Verbindung $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2$, die

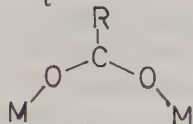
42) J.L.Burmeister, R.L.Hassel und R.J.Phelan, Inorg.Chem. 10, 2032 (1971).

43) J.Chatt und F.A.Hart, J.chem.Soc.[London] 1961, 1416; J.Chatt und L.A.Duncanson, Nature (1956) 178, 997.

44) R.J.Balahura und R.B.Jordan, Inorg.Chem. 10, 198 (1971).

45) S.D.Robinson und B.L.Shaw, J.Organometal.Chem. 3 (1965) 367.

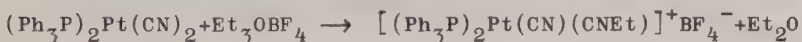
eine ähnlich hohe ν_{asCO_2} (1720cm^{-1}) aufweist, ist das Vorliegen von μ -Acetato-Gruppen des Typs



durch Röntgenstrukturanalyse gesichert⁴⁶⁾.

22 Sonderstellung von Cyanid- und Fulminat-Liganden

Die Alkylierung von Cyano-Komplexen zu Isocyanid-Verbindungen ist lange bekannt⁴⁷⁾. So entsteht bei der Reaktion von Dicyano-bis(triphenylphosphin)platin(II) mit Et_3OBF_4 ein kationischer Isonitril-Komplex^{*}):



Neben der ν_{CN} des Cyanid-Liganden ($2148\text{cm}^{-1}_{\text{m}}$) tritt bei 2261cm^{-1} eine starke ν_{CN} -Absorption des koordinierten Äthylisocyanids auf. Die Abspaltung des Isonitrils kann nicht zum Dimeren $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}(\text{BF}_4)_2$ führen, da das Cyanid-Ion nur lineare Brücken M-CN-M bildet⁴⁸⁾.

Fulminatokomplexe lassen sich thermisch und in einigen Fällen auch photolytisch in die thermodynamisch stabileren Isocyanate umwandeln⁸⁾. Für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ erfolgt

46) G.M.Larin, V.T.Kalinnikov, G.G.Aleksandrov, Yu.T.Struchkov, A.A.Pasnskii und N.E.Kolobova; J.Organometal.Chem. 27, 53 (1971).

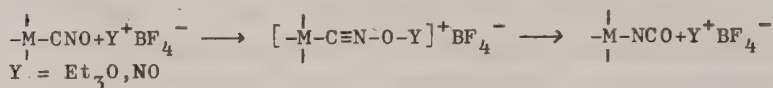
47) L.Malatesta und F.Bonati: Isocyanide Complexes of Metals, Wiley, London 1969; I.Ugi: Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971.

^{*}) Der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{CNMe})]\text{BF}_4$ wurde vor kurzem von Treichel beschrieben: P.M.Treichel, W.J.Knebel und W.R.Hess, J.Amer.Chem.Soc. 93, 5424 (1971).

48) D.A.Dows, A.Haim und W.K.Wilmarth J.inorg.nuclear Chem. 21, 33 (1961), F.Stocco, G.C.Stocco, W.M.Scovell und R.S.Tobias, Inorg.Chem. 10 (1971) 2639.

die thermische Isomerisierung in Nujol-Suspension erst oberhalb 200°.

Der Angriff einer Lewisäure am Fulminat-Liganden sollte am Sauerstoff, dem Atom mit der größten Elektronendichte stattfinden. Es schien daher möglich, durch Umsetzung mit Oxonium- oder Nitrosylsalzen die bisher unbekannten Alkoxy- bzw. Nitritoisonitrile am Metall zu stabilisieren. Versuche mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ zeigen jedoch, daß schon bei Raumtemperatur ausschließlich Umlagerung zum $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ eintritt.



Die säurekatalysierte Isomerisierung der beiden CNO-Gruppen verläuft mit verschiedener Geschwindigkeit, wie auch von Oetker (mit Et_3O^+) und Schorpp (mit H^+) beobachtet wurde⁽⁸⁾.

3 Protonierung von Isocyanato-d⁸-Komplexen in Gegenwart von Alkoholen

31 Bildung von Urethan-Komplexen

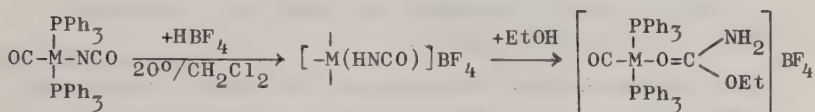
Die saure Hydrolyse der Isocyanate $[(\text{NH}_3)_5\text{MNCO}]^{2+}$ (M = Ru, Co und Rh(III))^{49a,b)} sowie von Isocyansäure $\text{HNCO}^{50)}$ verläuft als Reaktion 2. Ordnung; aus den kinetischen Daten wurde geschlossen, daß die Kationen $[(\text{NH}_3)_5\text{M}]^{3+}$ eine ähnliche Rolle spielen wie das Wasserstoffatom in HNCO . Während die hier auftretenden Carbamidsäure-Zwischenstufen nicht isolierbar sind, lassen sich die planaren Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ in Gegenwart von Tetrafluoroborsäure mit Alkoholen zu stabilen Carbamidsäureester-Komplexen umsetzen. Da mit Alkohol allein keine Reaktion eintritt, ist

49a) R.J. Balahura und R.B. Jordan, Inorg. Chem. 9, 1567 (1970).

b) P.C. Ford, ebenda 10, 2153 (1971).

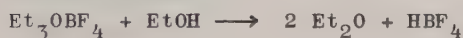
50) M.B. Jensen, Acta Chem. Scand. 12, 1657 (1958).

die intermediäre Bildung von HNCO, gefolgt von einer raschen ROH-Addition, anzunehmen:



M = Rh, Ir

Als günstigste Methode erwies sich die Freisetzung von HBF_4 durch Alkoholyse von Trialkyloxonium-tetrafluoroborat, wodurch ein zeitweiliger Protonenüberschuß vermieden werden kann:



Die Bildung von N-Athylurethan wird dabei nicht beobachtet, d.h. der elektrophile Angriff am Stickstoffatom des NCO-Liganden erfolgt mit H^+ rascher als mit Et_3O^+ .

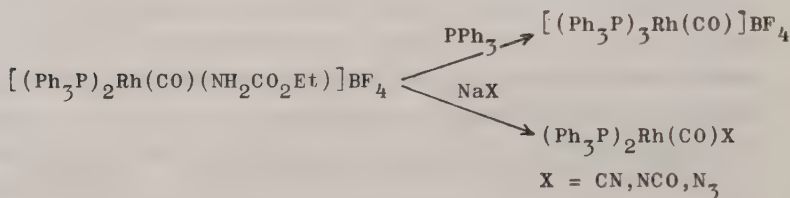
Die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaars am Urethan-N-Atom zur σ -Bindung an das Metall ist durch den ziehenden Effekt der CO_2R -Gruppe verringert. Das IR-Spektrum der vorliegenden Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$ im festen Zustand zeigt 4 νNH -Banden (vgl. Tab.5), die gegenüber dem freien $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ nicht langwellig verschoben sind, wie es für N-Koordination zu erwarten wäre.

Auch das Signal der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum liegt nur bei geringfügig höherem Feld. Dagegen finden sich im Vergleich zum freien Liganden die CO- und Amid II-Schwingungen des Urethans im Komplex deutlich bei kleineren Wellenzahlen. Diese Befunde lassen auf eine Bindung über das Carbonyl-Sauerstoffatom des Esters an das Metall schließen.

Diese Bindungsweise ist auch aus chemischen Gründen sinnvoll: die Kationen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})]^+$ (M = Rh, Ir) zeigen häufig ähnliche Reaktionen wie das Proton, z.B.

bewirken sie wie H^+ die Disproportionierung von $TCNE^-$ zu $TCNE$ und $TCNE^{2-}$ ⁵¹⁾. Da Urethane eine Amid-Funktion enthalten, und Säureamide innerhalb eines breiten pH-Bereichs bevorzugt am O-Atom protoniert werden, ist folglich für die genannten Kationen die O-Koordination am wahrscheinlichsten.

Der Urethan-Ligand läßt sich in der Rhodium-Verbindung leicht durch andere Neutralliganden sowie durch nucleophile Anionen substituieren:

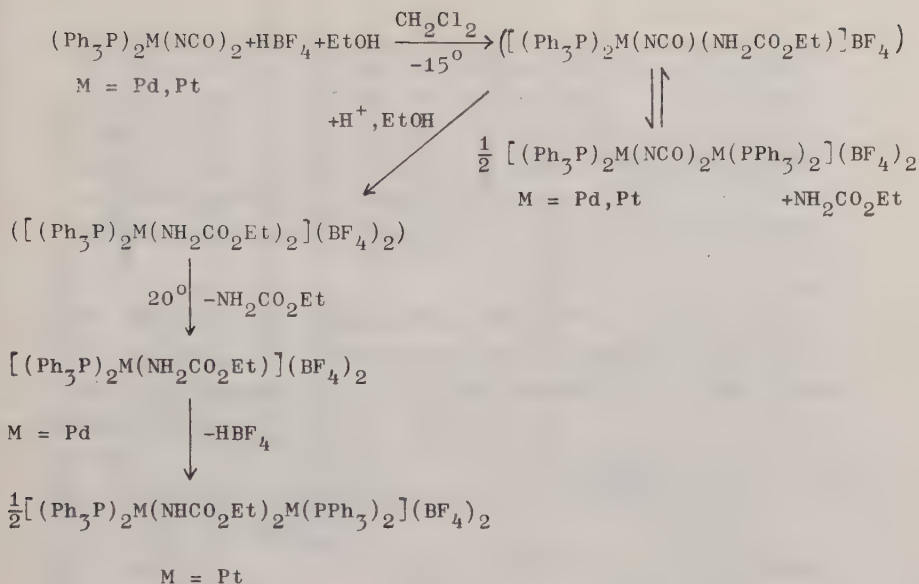


Damit bietet sich eine Alternative zur Darstellung von kationischen oder neutralen Rhodium-Komplexen, die meist unter Verwendung von Silbersalzen ⁵²⁾ erhalten wurden. Bei der Umsetzung des Urethan-Komplexes mit monomeren Azido-Komplexen (vgl. S. 6) erfolgt Brückenbildung unter Abspaltung von NH_2CO_2Et ; gemäß der geringeren Stabilität von Isocyanat-Brücken tritt mit $(Ph_3P)_2Rh(CO)NCO$ keine Reaktion ein.

Weniger übersichtlich verläuft die Reaktion der Diisocyanato-Komplexe $(Ph_3P)_2M(NCO)_2$ des Palladiums und Platins(II) mit HBF_4 und Alkohol. Die erhaltenen Ergebnisse sind im nachstehenden Schema zusammengefaßt (nicht isolierte Verbindungen sind in Klammern angegeben):

51) R. Schlodder, Dissertation, Universität München, 1972.

52) G.R. Clark, C.A. Reed, W.R. Roper, B.W. Skelton und T.N. Waters, Chem. Commun., 758 (1971).



Der neben dem anfallenden isocyanatverbrückten Kation zu erwartende Diurethan-Komplex spaltet selbst in festem Zustand bei -15° 1 Molekül $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ ab. Beim Palladium äußert sich dies in einer Farbänderung von rot-orange nach gelb, wobei im IR-Spektrum gleichzeitig die für den freien Carbamidsäureester typischen Absorptionen auftreten. In dem isolierten, relativ stabilen Monourethan-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})](\text{BF}_4)_2$ wirkt der Carbamidsäureester vermutlich als zweizähliger Ligand.

Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so tritt im Falle des Platins Abspaltung von HBF_4 unter Bildung eines dimeren Komplexes mit Amidobrücken ein. Für die Bindung des $\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Et}$ -Brückenliganden über O und N spricht die langwellige Verschiebung der νNH und $\nu\text{C=O}$ -Banden gegenüber Komplexen mit der endständigen, N-koordinierten $\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Et}$ -Gruppe^{*)}.

^{*)} Die Aluminium-Verbindung $\text{Me}_2\text{Al}(\text{PhNCO}_2\text{Me})$, die in Benzol dimer vorliegt, zeigt in Toluol ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen O- und N-Koordination: T.Hirabayashi, T.Sakakibara und T.Ishii, J.Organomet.Chem. 32, C5 (1971).

Tab. 5. IR-(Nujol) und $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS intern)-Daten der Urethan- und Amidokomplexe

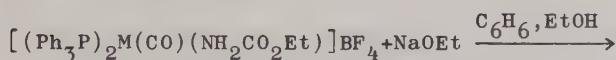
Verbindung	$\nu \text{ NH}$	$\nu \text{ CO}$	$\nu \text{ C=O}$	Amid II	$\nu \text{ C-OR}$	$\tau \text{ NH}$	$\tau \text{ CH}_2$	$\tau \text{ CH}_3$
$\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	3410st, 3330m, 3259m, 3203s		1682sst	1613st	1075st	4,58 ^{a)}	5,83 ^{b)}	8,71
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$	3425m, 3355st, 3292m, 3232s	1998st, 1987, 5sst ^{c)}	1662, 5sst	1595st	d)	4,66	6,80	9,18
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$	3409m, 3351m, 3278m, 3224s	1968, 5sst	1663st	1585, 5m-st	d)	4,63	6,74	9,15
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})](\text{BF}_4)_2$	3441st, 3358st, 3320s, 3220s	-	1666sst	1595st	d)	4,69	6,15	8,89
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NHCOC}_2\text{Et}$	3383s-m ^{e)}	1968m, 1960, 5st	1655st	1634, 5m	1075st	7,83	6,85	9,16
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NHCOC}_2\text{Et}$	3384s	1955m, 1946, 5sst	1662st	1645m	1082m	7,87	6,88	9,23
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C})\text{NHCOC}_2\text{Et}$	3396s ^{f)}	-	1668st	1651m	1079m	-	6,76	9,32
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NHCOC}_2\text{Et})]_2(\text{BF}_4)_2$	3342s	-	1615st	1588s-m	d)	7,85	6,2	8,9
$(\text{DPE})\text{Co}(\text{NHCOC}_4\text{H}_4\text{O})_2$	-	-	1598, 5sst	-	-	-	-	-

- a) Sowohl im freien Liegenden wie in Urethan-komplexen durch Kopplung mit ^{14}N stark verbreitert.
 b) Bei Multipletts ist der Mittelwert der chem. Verschiebung angegeben.
 c) Durch festen Zustand bedingte Aufspaltung. In CHCl_3 $\nu \text{ CO} = 1999\text{cm}^{-1}$.
 d) Verdeckt durch die breite BF_4^- -Absorption bei ca. 1055cm^{-1} .
 e) Mit Ausnahme der Kobaltverbindung zeigen die Amidokomplexe eine scharfe $\nu \text{ NH}$.
 f) Deuterierung: $\nu \text{ ND} = 2519\text{cm}^{-1}$, s.

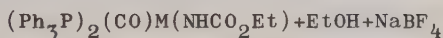
Ähnliche, spontane Deprotonierungen wurden von Jordan und Balahura^{49a)} bei der Umsetzung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$ mit Carbonylamin-Verbindungen $\text{NH}_2(\text{CO})\text{R}$ ($\text{R} = \text{OEt}, \text{NH}_2, \text{NHR}'$) entdeckt, wobei als stabiles Endprodukt der Isocyanato-Komplex $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{CoNCO}](\text{ClO}_4)_2$ unter Abspaltung von RH entsteht.

32 Darstellung einiger Amido-Komplexe

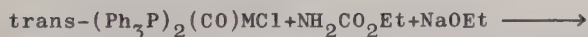
Das koordinierte Urethan wird in den Rhodium- und Iridium(I)-Komplexen erst mit Natriumäthylat als Base deprotoniert:



$\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$



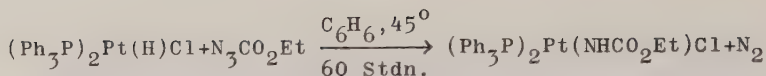
Eine unabhängige Synthese dieser Verbindungen gelang, ausgehend von Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium und -iridium(I), durch direkten Austausch von Cl^- gegen das Amid-Ion:



Analoge planare Amido-Komplexe von Platin(II) sind durch Umsetzung von Hydrido-Platin(II)⁵³⁾- oder Phosphin-Platin(0)⁵⁴⁾-Komplexen mit organischen Aziden zugänglich. So entsteht aus $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}$ und Azidoameisensäure-äthylester der entsprechende Athoxycarbonylamido-Komplex:

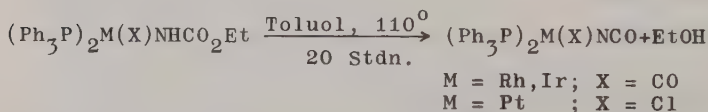
53) W. Beck und M. Bauder, Chem. Ber. 103, 583 (1970).

54) W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini und R. Ugo, J. Chem. Soc. (A) 1971, 113.



Mit dem stärker basischen Triäthylphosphin-Liganden verläuft die Reaktion erheblich rascher⁵³⁾, was auf einen elektrophilen Angriff des Azids am Metall (Base) hinweist. Die hier beschriebenen Amido-Komplexe von Rhodium, Iridium(I) und Platin(II) sind im festen Zustand kristallin, in Aceton nicht leitend und in Benzol monomer. Sie werden durch das IR-Spektrum (ν_{NH} bei ca. 3385cm^{-1} , vgl. Tab.5) und das relativ scharfe ^1H -NMR-Signal des Amidprotons ($\tau_{\text{NH}} \sim 7,85$), das nach Zugabe von D_2O zur CDCl_3 - Lösung der Komplexe rasch abnimmt, eindeutig charakterisiert. Beim Einleiten von O_2 in eine Lösung der Iridium-Verbindung bildet sich das hexakoordinierte Sauerstoff-Addukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{CO})\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Et}$ ($\nu_{\text{CO}} 2013\text{cm}^{-1}$, in Nujol).

Die Athoxycarbonylamido-Komplexe gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von Äthanol in die thermodynamisch stabileren Isocyanate über:



Während unter diesen Bedingungen nur ca. 60% der Rhodium- und Iridium-Verbindungen reagieren, verläuft die Umwandlung des Amido-Liganden in Isocyanat am Platin(II) quantitativ.

Komplexe mit niedriger Oxidationsstufe des Zentralmetalls setzen sich häufig mit organischen Aziden RN_3 in schwer überschaubarer Weise um: je nach der Natur des Restes R, der Metall-Verbindung, des Lösungsmittels und der äußeren Reaktionsparameter erhält man eine Fülle verschiedener Produkte⁵⁵⁾. Eine einfache oxidative

55) M.Kilner, Advan. Organometal.Chem. 10, 115 (1972).

Addition⁵⁶⁾, wie sie für Alkyl- und Acylhalogenide die Regel darstellt, wird hier nur in Ausnahmefällen beobachtet.

Auf Zusatz von 1-Furoylazid zur tiefroten, benzolischen Lösung des d⁹-Kobalt(0)-Komplexes (DPE)₂Co erfolgt heftige N₂-Entwicklung. Es läßt sich eine hellgrüne, kristalline Substanz isolieren, die nach Analyse und Molekulargewicht als Kobalt(II)-Diamido-Komplex (DPE)Co(NHCOC₄H₃O)₂ zu formulieren ist. Die starke Amid-νC=O bei 1598,5 cm⁻¹ liegt bei ähnlicher Frequenz wie in anderen Aroylamido-Liganden (z.B. ν C=O: 1596 cm⁻¹ in (Et₃P)₂Pt(Cl)(NHCOPh)).

Mit d¹⁰-Verbindungen des Nickel- und Palladium(0) (z.B. (Ph₃P)₂Ni(CO)₂, [(EtO)₃P]₄Ni, (Ph₃P)₄Pd und reaktiven organischen Aziden wurden außer den betreffenden Phosphiniminen keine definierten Produkte erhalten.

4 Umsetzungen von Azido- und Isocyanato-d⁸-Komplexen mit dem Nitrosyl-Kation

41 Nitrosyl-Reaktionen an koordinierten Azid- und Isocyanat-Liganden

Nach Arbeiten von Seel⁵⁷⁾ reagiert das Nitrosyl-Kation NO⁺ mit dem freien Azid-Ion unter Bildung von Stickstoff und Distickstoffoxid. Mit Alkylaziden entstehen in analoger Weise Carbeniumionen⁵⁸⁾. Bei der Umsetzung von NO⁺-Salzen mit komplexgebundenem Azid erschien daher die Bildung von N₂- oder N₂O-Komplexen möglich⁵⁹⁾. So konnte auf diesem Wege ein Stickstoff-Komplex von Ruthenium(II) erhalten werden⁶⁰⁾.

56) Zum Begriff der "oxidativen Addition": R.Ugo, Coordin. Chem. Rev., 3(1968), 319; J.P. Collman und W.R. Roper, Advan. Organometal. Chem. 7, 53 (1968); J. Halpern, Accounts Chem. Res. 3, 386 (1970).

57) F. Seel und J. Nógrádi, Z. anorg. allg. Chem. 264, 311 (1951); F. Seel, Angew. Chem. 68, 272 (1956).

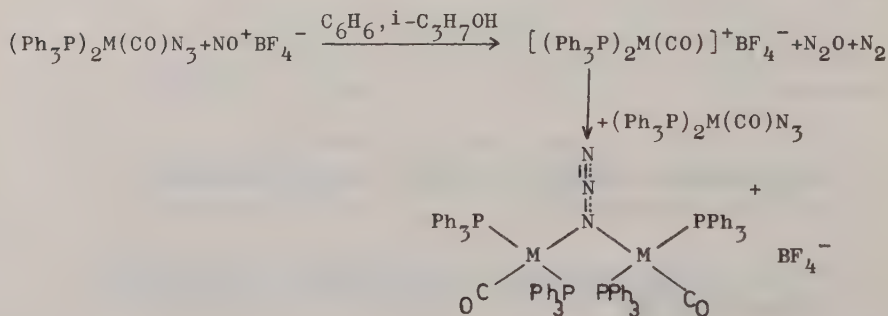
58) M.P. Doyle und W. Wierenga, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4999 (1970).

59) R.B. Jordan, A.M. Sargeson und H. Taube, Inorg. Chem. 5, 1091 (1966).

60) P.G. Douglas, R.D. Feltham und H.G. Metzger, J. Amer. Chem. Soc. 93

Taube und Mitarbeiter⁵⁹⁾ zeigten am Beispiel der Reaktion von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mit NO^+ , daß diese Umsetzung zur Einführung neuer Liganden geeignet ist, d.h. der Azid-Ligand ist zusammen mit NO^+ eine ausgezeichnete "leaving group", die durch andere Liganden ersetzt werden kann.

Die auf S.5-7 der vorliegenden Arbeit beschriebenen Reaktionen komplexer Azide führen unter Verwendung von NO^+ statt Et_3O^+ zum gleichen Ziel. Bei der Darstellung der Rhodium- und Iridium(I)-Komplexe mit einer Azidbrücke ist die N_3 -Gruppe der Ausgangsverbindung der neu eintretende Ligand:



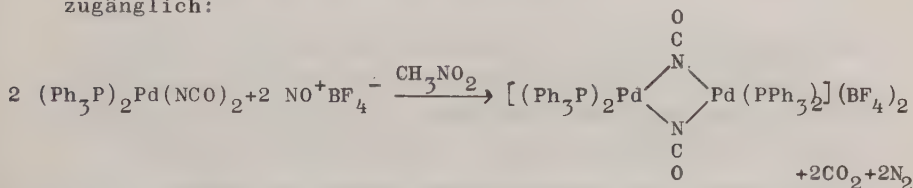
Die Dimerisierung der Palladium- und Platin(II)-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ mit Nitrosyl-Salzen wurde bereits beschrieben⁶¹⁾.

Eine ähnliche Nitrosyl-Reaktion wird mit Alkylisocyanaten⁶²⁾ sowie mit dem Isocyanat-Ion in Bis(triphenylphosphin)iminium-isocyanat beobachtet. Als gasförmige Reaktionsprodukte entstehen hier CO_2 und N_2 und nicht die um $\Delta G = 86$ kcal weniger stabilen Verbindungen N_2O und CO . In den Diisocyanato-Palladium- und Platin(II)-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ zeigen die NCO -Liganden, verglichen mit

61) W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner, Chem. Ber. 104, 528 (1971).

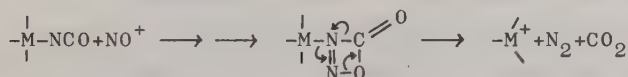
62) G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger und J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5328 (1966).

anderen Isocyanat-Komplexen eine größere Reaktionsfähigkeit (vgl. S. 42). Durch Umsetzung der Palladium-Verbindung mit NOBF_4 ist das Salz des isocyanat-verbrückten Kations zugänglich:



Eine intermediäre Protonierung der NCO-Gruppe durch das Lösungsmittel Nitromethan kann auf Grund der großen pK_s -Differenz ausgeschlossen werden (pK_s : $\text{HNCO} = 3,54$; $\text{CH}_3\text{NO}_2 = 10,21$, jeweils in H_2O).

Die Übertragung des Nitrosyl-Sauerstoffs auf das C-Atom des NCO-Liganden ist über einen cyclischen Übergangszustand denkbar:

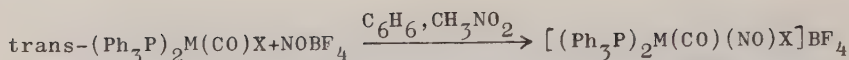


42 Oxidative Addition von NO^+ an planare Rhodium- und Iridium(I)-Komplexe

Das Nitrosylkation wird an trans-Chloro-carbonyl-bis-(triphenylphosphin)iridium(I) oxidativ addiert; das entstehende Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}]^+$ weist nach röntgenographischen Untersuchungen eine gewinkelte IrNO -Gruppe ($\angle \text{IrNO} = 124^\circ$) auf.⁶³⁾ Der NO-Ligand fungiert hier als Lewis-Säure (NO^+).

Wir fanden, daß mit Nitromethan oder Isopropanol als Phasenvermittler auch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, bzw. die entsprechenden Isocyanato-Rhodium- und Iridiumkomplexe, ebenfalls diese Reaktion eingehen:

63) D.J.Hodgson, N.C.Payne, J.A.McGinnety, R.G.Pearson und J.A.Ibers, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4486 (1968).

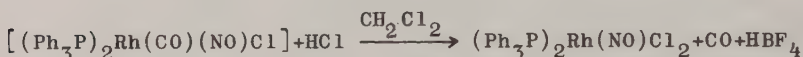


M = Rh; X = Cl, NCO

M = Ir; X = NCO

Die IR-Spektren dieser Verbindungen (vgl. Tab. 6) zeigen die für pentakoordinierte Kationen des Rhodiums und Iridiums typische νCO -Bande bei hohen Wellenzahlen, sowie eine starke Nitrosyl-Absorption zwischen 1680 und 1770 cm^{-1} .

In Lösungsmitteln, die leicht HCl abspalten können (Dichlor-, Trichlormethan), wird CO durch Chlorid substituiert, z. B.



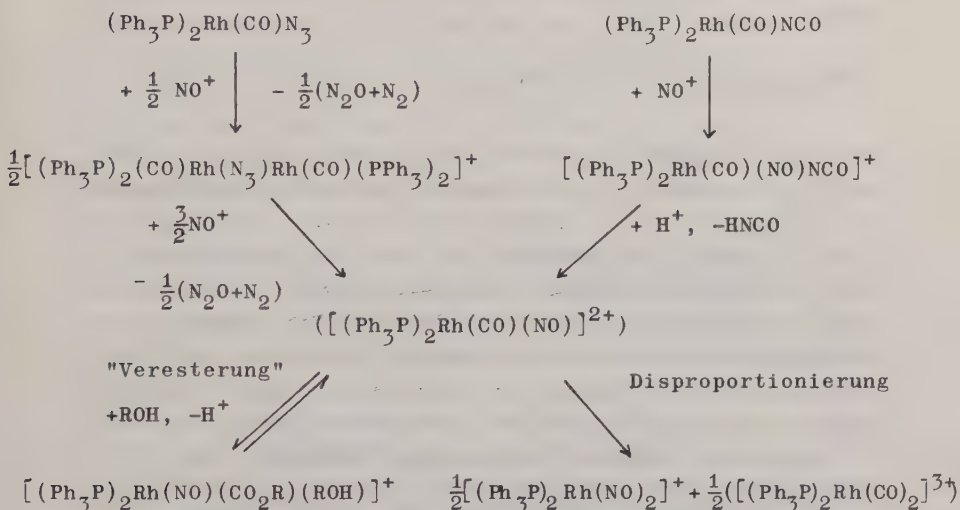
43 Reaktionen der Azido- und Isocyanato-Rhodium(I)-Komplexe mit NO^+ in Gegenwart von Alkoholen

Die Umsetzung von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$) mit Nitrosyltetrafluoroborat liefert in Benzol und dem wenig reaktionsfähigen Isopropylalkohol bei 20° die azidverbrückte Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}(\text{N}_3)\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, bzw. den 5 fach koordinierten Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})\text{NCO}]\text{BF}_4$. Überraschenderweise erhält man in Gegenwart von Methanol und Äthanol andere Produkte. Mit Methanol bildet sich bei 5-40° ausschließlich der Methoxycarbonyl-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$. Die Reaktion mit Äthanol zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit: bei 5° entsteht das entsprechende Äthoxycarbonyl-Derivat, bei 40° dagegen die tiefgefärbte Dinitrosyl-Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$, die bei 45° auch mit Isopropanol anfällt.

Der zweikernige Komplex mit Azid-Brücke sowie

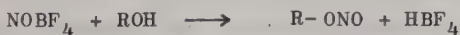
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})\text{NCO}]\text{BF}_4$ sind als Zwischenstufen dieser Reaktionen anzunehmen, da sie mit NOBF_4 dieselben Produk-

te wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ unter sonst gleichen Bedingungen und Ausbeuten ergeben. Damit bietet sich zur Deutung des Reaktionsgeschehens folgendes Schema an:



R = Me, Et

Die zur Eliminierung des Isocyanats benötigten Protonen werden durch Reaktion des Nitrosyl-Kations mit Alkohol⁶⁴⁾ geliefert:



Die entstehende Isocyansäure kann anschließend mit überschüssigem NO^+ oder Alkohol reagieren:



64) F.Seel, Z.anorg.allg.Chem. 261, 75 (1950).

Das als gemeinsame Zwischenstufe postulierte Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})]^{2+}$ weist gegenüber der stabilen Neutralverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})$ ein zweielektronen-Defizit auf, welches den nucleophilen Angriff eines genügend reaktiven Alkohols am Carbonyl-C-Atom erleichtern kann.



Die Reversibilität der Reaktion wird dadurch bewiesen, daß bei Zugabe von HBF_4 zu Lösungen der Alkoxy-carbonyl-Komplexe rasche Disproportionierung unter Bildung von

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$ erfolgt. So färbt sich eine Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ in Deuteroacetone mit HBF_4 augenblicklich dunkel (Bildung der Dinitrosylver-

bindung), während sich die gleichzeitige Abspaltung von Methanol NMR-spektroskopisch verfolgen läßt. In Methanol-Lösung erfordert dagegen die vollständige Reaktion mehrere Minuten bei höherer Protonenkonzentration.

Die Kinetik einer ähnlichen, reversiblen Addition von Alkoholen an $\text{trans}-[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]^+$ wurde von Halpern bestimmt⁶⁵⁾. Die Reaktion verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der ROH-Konzentration, wobei die Geschwindigkeit in der Reihe $\text{R} = \text{Me} > \text{Et} \gg \text{iso-C}_3\text{H}_7$ abnimmt. Auch bei den hier untersuchten Reaktionen wird eine Abstufung der Reaktivität der Alkohole in dieser Reihenfolge beobachtet.

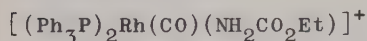
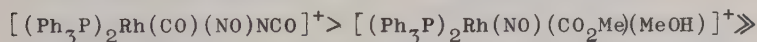
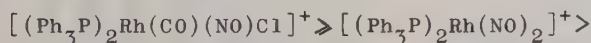
Die Iridium-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO}$ reagiert erheblich langsamer mit NO^+ und Alkoholen. Als einziges definiertes Produkt wurde der Dinitrosyl-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$ isoliert. Im entsprechenden Perchlorat-Salz⁶⁶⁾ treten zwei schwach gewinkelte IrNO -Gruppen auf; das Koordinationspolyeder stellt einen Übergang von planarer zu tetraedrischer Struktur dar.

65) J.E.Byrd und J.Halpern, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1634 (1971).

66) D.M.P.Mingos und J.A.Ibers, Inorg.Chem. 9 (1970) 1105.

Allgemein wurden für das Bindungsverhalten des NO-Liganden gegenüber dem Zentralmetall zwei Grenzfälle gefunden: Koordination als NO^+ (NO wirkt als Lewisbase), mit linearer MNO-Anordnung, kurzer MN- und langer NO-Bindung bzw. als NO^- (NO als Lewis-säure), mit Winkeln am N-Atom kleiner 180° , großem MN- und geringem NO-Abstand. Das Schwingungsspektrum kann nur bei Komplexen mit gleichem Metall und ähnlicher Konfiguration als Kriterium dienen: in diesem Fall verschiebt sich die Nitrosylfrequenz νNO mit steigendem NO^- -Charakter nach kleineren Wellenzahlen.

Einige Hinweise erhält man durch Bestimmung der Stickstoff-1s-Bindungsenergien⁶⁷⁾ sowie geeigneter Metall-Orbitale aus Röntgen-Photoelektronenspektren. XPE-Messungen an dem, durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen, Rh-3d-Niveau ergeben in der Reihe



fallende Bindungsenergien $\left(\begin{array}{l} \text{zunehmenden} \\ \text{Rh(I)-Charakter} \end{array} \right)^{68)}.$

Die aus Alkoholen erhaltenen dunkelgrünen Kristalle der Alkoxycarbonyl-Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{ROH})]\text{BF}_4$ enthalten ein Molekül ROH pro Formeleinheit. Der Alkohol läßt sich leicht gegen Aceton austauschen, wobei die Aceton-haltige Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{Me}_2\text{CO})]\text{BF}_4$ isoliert werden kann. Die starke Verschiebung der νNO -Schwingung zeigt eine beträchtliche Wechselwirkung

67) P.Finn und W.L.Jolly, Inorg.Chem., 11(1972)893.

68) F.Holsboer, persönl.Mitteil.

Tab.6. IR-Absorptionen [cm^{-1}] der Nitrosyl-Komplexe (in NuJol)

Verbindung	ν_{CO}	ν_{NO}	$\nu_{\text{C=O}}$	Sonstige Banden
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}]\text{BF}_4$	2092sst	1767sst	-	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})\text{NCO}]\text{BF}_4$	2095,5st	1726,5sst	-	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ 2216sst
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}]\text{BF}_4$ (63)	2050sst	1680sst	-	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})\text{NCO}]\text{BF}_4$	2075st	1685,5sst	-	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ 2234sst
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$	-	1718,5sst	1663st	ν_{OH} 3375m, breit
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{Me}_2\text{CO})]\text{BF}_4$	-	1679sst	1663,5; 1650st	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Et})(\text{EtOH})]\text{BF}_4$	-	1713sst	1658st	ν_{OH} 3370m, breit
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$	-	1765m, 1716sst	-	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$	-	1755,5m, 1696sst	-	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})\text{N}_3$	-	1615st	1644st	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ 2039,5sst
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2\text{N}_3$	-	1620sst, 1540st	-	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2$	-	1629st	-	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ 2036sst

zwischen dem koordinierten Keton und dem Nitrosyl-Liganden an (vgl.Tab.6). Die Komplexe entsprechen in ihrem Bautyp der Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})\text{NCO}]\text{BF}_4$ wenn man CO durch Alkohol oder Aceton substituiert. Nach den ^1H -NMR-Spektren (vgl.Tab.7) verbleiben Alkohol und Aceton auch in CDCl_3 -Lösung in der Koordinationssphäre des Metalls, die entsprechenden Alkylsignale sind um 0,4-0,6 ppm gegenüber den freien Solvensmolekülen nach höherem Feld verschoben.

Tab.7. ^1H -NMR-Daten der Alkoxycarbonyl-Rhodium-Komplexe
(In CDCl_3 , τ -Werte mit TMS als interner Standard)

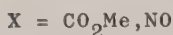
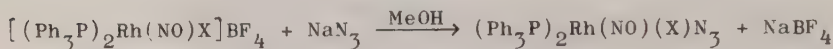
	OH	CH ₂	CH ₃	OH	CH ₂	CH ₃
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$	6,06		7,38	freies Solvens:		
		7,18	8,57	6,53		
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{Me}_2\text{CO})]\text{BF}_4$			7,30			
			8,32			7,87
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Et})(\text{EtOH})]\text{BF}_4$		7,07	9,42			
	6,33	6,90	9,18	7,42	6,30	8,78
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})\text{N}_3$			7,56			

Bei den hier untersuchten Reaktionen wird mit Alkoholen stets nur ein Angriff am koordinierten Kohlenmonoxid und nicht am Nitrosylliganden beobachtet. Reaktionen am koordinierten NO sind jedoch bekannt, wie z.B. die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ mit OH^- , die zur Nitroverbindung führt⁶⁹⁾. Vor kurzem wurde auch ein nucleophiler Angriff von Alkoxidionen an der Nitrosylgruppe von $[\text{IrCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ beschrieben, wobei Alkylnitrilkomplexe entstehen⁷⁰⁾.

69) J.Masek und H.Wendt, Inorg.Chim.Acta 3,455(1969).

70) C.A.Reed und W.R.Roper, J.C.S.Dalton(1972)1243.

Wegen der relativ hohen Oxidationsstufe des Metalls zeigen die Kationen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{ROH})]^+$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]^+$ keine Neigung zur Anlagerung weiterer Lewis-acider Liganden; so tritt mit Kohlenmonoxid bei Normaldruck keine Reaktion ein. Dagegen werden nucleophile Anionen rasch addiert, z.B.



Die Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{X})\text{N}_3$ sind Nichtleiter in Aceton und daher nicht salzartig aufgebaute Komplexe sondern 5 fach koordiniert. Beim Übergang von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{MeOH})]^+$ zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})\text{N}_3$, bzw. von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]^+$ zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2\text{N}_3$ verschieben sich die NO-Frequenzen um ca. 100 bzw. 160cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen, d.h. in den Neutralverbindungen werden zunehmend Elektronen in die antibindenden Orbitale der NO-Gruppen übertragen. Für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{X})\text{N}_3$ resultiert eine 16 er Schale des Zentralmetalls, wenn man die Verbindungen als $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO}^-)(\text{X}^-)\text{N}_3$ formuliert. Der Bau dieser Komplexe entspricht wahrscheinlich der Struktur der isoelektronischen Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_2$ ⁷¹⁾ ($\angle \text{IrNO} = 123^\circ$).

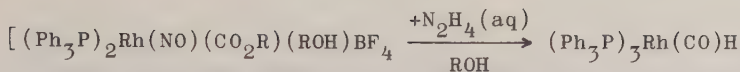
Ein nucleophiler Angriff des Azid-Ions erfolgt nur dann am NO-Liganden, wenn dieser wie in $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO})\text{Cl}]^{2+}$ überwiegend NO^+ -Charakter aufweist⁷²⁾.

Die Umsetzung der Alkoxycarbonyl-Kationen mit Hydrazinhydrat führt in Alkoholen zum bekannten⁷³⁾ Hydridocarbonyl-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$:

71) D.M.P.Mingos und J.A.Ibers, Inorg.Chem. 10(1971)1035; ebenda, 1043.

72) F.J.Miller und T.J.Meyer, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1294(1971).

73) D.Evans, G.Yagupsky und G.Wilkinson, J.Chem.Soc.A, (1968) 2660.



R = Me, Ät

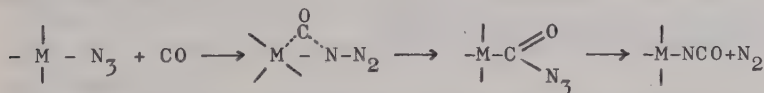
II Carbonylierungsreaktionen an Azido- und Isocyanato- d⁸-Metallkomplexen

Einleitung

Die Chemie der Metallcarbonyle hat, ausgehend von den Arbeiten Hiebers⁷⁴⁾, in den letzten 40 Jahren beträchtliche Bedeutung erlangt. Verbindungen der Übergangsmetalle sind häufig als Carbonylierungskatalysatoren geeignet, da sie in der Lage sind, Kohlenmonoxid und Substrat in unmittelbarer Nachbarschaft zu binden. Verfahren, bei denen CO auf organische Substanzen übertragen wird, nehmen heute in der Technik einen breiten Raum ein. Als Beispiele seien nur die Roelen'sche Oxosynthese⁷⁵⁾ und die Reppe-Carbonylierungen von Alkinen, Olefinen und Alkoholen⁷⁶⁾ genannt.

1 Reaktionen einiger Metallazide mit Kohlenmonoxid

Wie Beck und Fehlhammer entdeckten, reagieren Azido-Komplexe, speziell planare d⁸-Verbindungen, mit Kohlenmonoxid unter sehr milden Bedingungen unter Bildung der entsprechenden Isocyanate^{77,17)}. So erhält man z.B. aus Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) mit CO in Chloroform quantitativ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$. Die Reaktion könnte in folgender Weise ablaufen:



74) W.Hieber, Advan.Organometal.Chem.8(1970)1.

75) C.Schuster, Fortschr.chem.Forsch.2,311(1951).

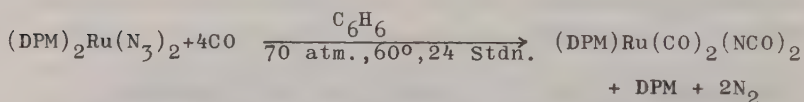
76) W.Reppe, Liebigs Ann.Chem.582,1(1953).

77) W.Beck und W.P.Fehlhammer, Angew.Chem.79,146(1967);
J.P.Collman, M.Kubota und J.W.Hosking, J.Amer.Chem.
Soc.89,4809(1967).

Anhand kinetischer Daten⁷⁸⁾ kann nicht unterschieden werden, ob CO zunächst an das Metall angelagert wird oder die Azidgruppe direkt angreift. Auch die Acylazid-Zwischenstufe, die sich unter Stickstoffabspaltung (analog zum Säureazid-Abbau nach Curtius) in Isocyanat umlagert, konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

(DPE)Ni(N₃)₂ läßt sich mit CO (50 atm., 20°, CH₂Cl₂) in den gelben, planaren Diisocyanat-Komplex überführen. Die Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen (Ph₃P)₂M(CO)N₃ reagieren schon bei Normaldruck zu den entsprechenden Isocyanaten.

Dagegen erfordert die Carbonylierung koordinativ gesättigter Azido-Komplexe drastische Bedingungen; z.B. benötigt man bei phosphinhaltigen Kupferaziden 400 atm. CO-Druck⁷⁹⁾. Trans-(DPM)₂Ru(N₃)₂ setzt sich mit Kohlenmonoxid unter teilweiser Substitution des Phosphins um:

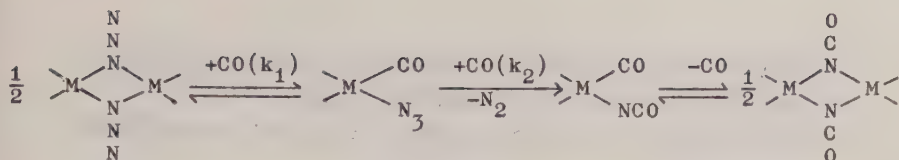


Die Reaktion mit (DPE)₂Co(N₃)₂ verläuft auf Grund des IR-Spektrums ähnlich, doch konnte das Produkt nicht zur Kristallisation gebracht werden.

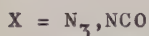
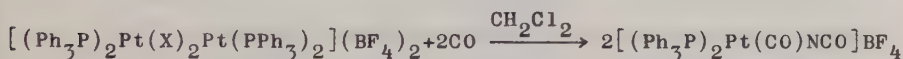
Die Azidbrücken in (Ph₃P)(N₃)Pd(N₃)₂Pd(N₃)(PPh₃) reagieren mit CO deutlich langsamer als die endständigen Azid-Liganden¹⁷⁾. Eine Erklärung hierfür bietet die Reaktionsfolge unter primärer, geschwindigkeitsbestimmender Spaltung der Azidbrücken mit CO:

78) H.Bock, Dissertation, TH München 1970.

79) J.Ellermann und W.Uller, Chem.Ber.103, 3932(1970).

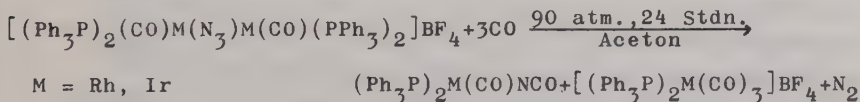


Auf diesem Wege entsteht aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ und CO das isocyanatverbrückte Kation. Analog zu Di- μ -halogeno-Verbindungen⁸⁰⁾ reagieren Azido- und Isocyanato-Komplexe des Platins mit CO unter Spaltung der Pseudohalogenid-Brücken, gemäß:



Im Unterschied zum entsprechenden Chlorokomplex liegt für $\text{X} = \text{N}_3$ das Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite. Die endständige Azidgruppe wird jedoch bei längerer Versuchsdauer in Isocyanat umgewandelt (d.h. $k_2 > k_1$), so daß man auch in diesem Fall $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]\text{BF}_4$ erhält.

Spaltung der Azidbrücke erfolgt auch bei der Reaktion der Rhodium- und Iridium-Komplexe mit CO; als kationische Verbindung entsteht der 5 fach koordinierte Tricarbonyl-Komplex mit annähernd D_{3h} -Symmetrie^{81a,b)}:



80) J. Chatt, N.P. Johnson und B.L. Shaw, J. chem. Soc. [London] (1964), 1662; H.C. Clark, K.R. Dixon und W.J. Jacobs, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1346 (1969).

81) Bezüglich $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})_3]^+$ vgl. a) L. Malatesta, G. Caglio und M. Angoletta, J. chem. Soc. [London] 6974 (1965); b) M.J. Church, M.J. Mays, R.N.F. Simpson und F.P. Stefanini, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 2909.

Wird die Reaktion schon nach einigen Stunden abgebrochen, so läßt sich IR-spektroskopisch der Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}(\text{NCO})\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (vgl. S.17) nachweisen.

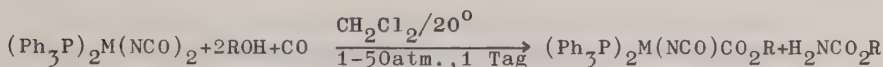
Tab.8 IR-Absorptionen der aus Metallaziden und CO dargestellten Verbindungen (cm^{-1} , in Nujol)

	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$	$\nu_{\text{s}}\text{NCO}$	νCO
$(\text{DPE})\text{Ni}(\text{NCO})_2$	2225st 2209sst	1339m	—
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$	2239sst	1341m-st	1985sst
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO}$	2238sst	1353s-m	1955sst
$(\text{DPM})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{NCO})_2$	2225sst	1328s	2032st, 1965m-st
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]\text{BF}_4$	2240sst	1314s	2131st
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$	-	-	2086s(A ₁); 2038st, 2008st(E)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$	-	-	2076s; 2020st, 2002st

2 Carbonylierung von Isocyanato- und Amido-Komplexen in Gegenwart von Alkoholen: Bildung von Alkoxyacarbonyl-Liganden

Vor kurzem wurde von La Monica, Ugo und Cenini gefunden, daß bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CO in Alkoholen gemischte Isocyanato-alkoxyacarbonyl-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{R}$ entstehen. Diese Verbindungen bilden sich auch bei der Reaktion des Azidoamido-Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ mit CO^{54} . Es war naheliegend, dem Isocyanat-Liganden eine Schlüsselstellung bei der Entstehung der Alkoxyacarbonyl-Gruppe aus CO und Alkohol einzuräumen. Durch Reaktion von CO mit Isocyanato-Komplexen, die endständige oder Brücken-NCO-Liganden enthalten, konnte nun diese Annahme bestätigt werden. Die Reaktion der triphenylphosphinhaltigen Diisocyanato-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) verläuft bei Raum-

temperatur quantitativ unter Bildung von Alkoxy-carbonyl-Komplexen und der entsprechenden Carbamidsäure-ester:



M=Pd, R=Me, Et

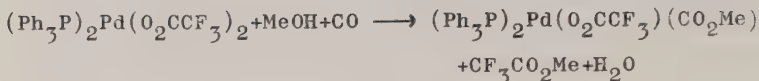
M=Pt, R=Me, Et, CH₂CH₂OH, Ph

Die Geschwindigkeit sinkt in der Reihe R=Me > Et ~ CH₂CH₂OH > Ph. Die Umsetzung mit tert.-Butylalkohol führt ebenfalls zum Verschwinden eines NCO-Liganden, jedoch konnte ein tert.-Butyloxy-carbonyl-Komplex nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Von den Eigenschaften des Alkohols besitzt offenbar die Acidität neben sterischen Faktoren besondere Bedeutung. Auch unter drastischen Bedingungen (100atm. CO-Druck, höhere Temperatur, lange Versuchsdauer, Zusatz von NaOR) erfolgt die Reaktion nur an einem Isocyanatliganden; daneben tritt Reduktion zum freien Metall ein. Mit enolisierbaren Verbindungen (Acetylaceton, Acetessigester) lassen sich keine entsprechenden Umsetzungen beobachten.

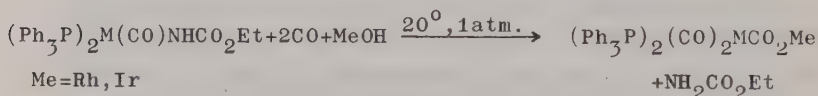
(Ph₃P)₂Pt(NCO)Cl, nicht jedoch der Dichloro-Komplex (Ph₃P)₂PtCl₂, läßt sich mit Alkoholen und CO glatt in Chloro-alkoxy-carbonyl-Verbindungen überführen. Ebenso reagiert der Amido-Komplex (Ph₃P)₂Pt(NHCO₂Et)Cl (vgl. S.26), der sich formal durch EtOH-Addition an die Isocyanat-Gruppe vom "gemischten" Komplex ableitet.

Kemmitt und Mitarbeiter stellten fest, daß aus (Ph₃P)₂Pt(O₂CCF₃)₂, ROH und CO Trifluoracetato-alkoxy-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II) entsteht⁸²⁾; die Autoren machen jedoch keine Angaben zum Reaktionsverlauf. Bei der von mir untersuchten, analogen Reaktion am Palladium findet gleichzeitig eine Veresterung statt:

82) D.M.Barlex, R.D.W.Kemmitt und G.W.Littlecott, Chem. Commun. (1969), 613.



Treibende Kraft dieser Reaktionen ist somit in jedem Fall die Bildung einer guten "leaving group" ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{R}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{R}$). Die Rhodium- und Iridium(I)-Komplexe $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2^{\text{M}}(\text{CO})\text{NCO}$ reagieren erst bei höheren Temperaturen und Drucken mit ROH/CO , doch werden die zu erwartenden Alkoxycarbonyl-Derivate unter diesen Bedingungen zu Metall(0)-Verbindungen reduziert. Beim Iridium erhält man auf diese Weise eine hellgelbe, in organischen Solventien schwerlösliche Substanz der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Ir}]_2$ ⁸³⁾ (ν_{CO} 1975, 7m, 1945sst, $1902\text{cm}^{-1}\text{s}$). Das IR-Spektrum dieser Verbindung, die auch durch Reduktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}_2$ mit CO in Benzol zugänglich ist, zeigt große Ähnlichkeit mit den für Phosphin-Substitutionsprodukte des Dicobaltoctacarbonyls beobachteten Absorptionen⁸⁴⁾. Demnach dürfte wie in $[(n\text{-Bu})_3\text{P}(\text{CO})_3\text{Co}]_2$ ⁸⁵⁾ eine Struktur mit Metall-Metall-Bindung ohne Carbonyl-Brücken vorliegen. Dagegen bilden die entsprechenden Amido-Komplexe sehr leicht pentakoordinierte Alkoxycarbonyl-Verbindungen:



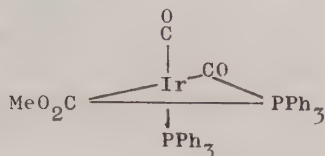
Der stabilere Iridiumkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{IrCO}_2\text{Me}$ wurde bereits früher von Malatesta durch Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Ir}]\text{ClO}_4$ mit methanolischer KOH erhalten^{81a)}. Das in Benzol gefundene Dipolmoment von 6,02D (μ ber = 6,0D

83) vgl. R. Whyman, J. Organometal. Chem. 24 (1970) C 35.

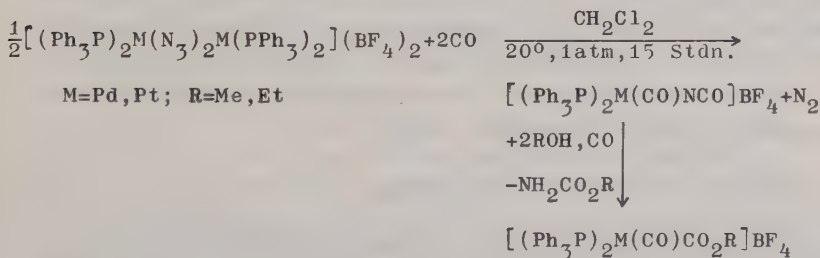
84) O. Vohler, Chem. Ber. 91, 1235 (1958).

85) J. A. Ibers, J. Organometal. Chem. 14 (1968) 423.

aus den Gruppenmomenten $\mu_{\text{PPh}_3}=4,2\text{D}$, $\mu_{\text{MCO}_2\text{R}}=1,1\text{D}$, $\mu_{\text{MCO}}=0,5\text{D}$) läßt auf folgende Struktur schließen:

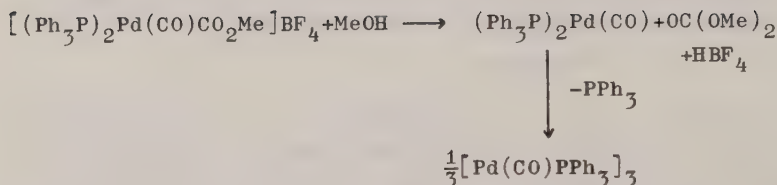


Ausgehend von azidverbrückten Palladium- und Platin(II)-Salzen gelangt man durch Reaktion mit CO in Anwesenheit von Alkoholen unter milden Bedingungen zu monomeren Alkoxycarbonyl-carbonyl-Kationen:



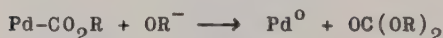
Auf Grund der im Vergleich zum Platin geringeren Stabilität der M-C-Bindung ist die Palladium-Verbindung ungewöhnlich labil und nur in CO-Atmosphäre einigermaßen haltbar. Bei längerer Versuchsdauer oder rascher bei höherer Temperatur und CO-Druck erfolgt Reduktion zu einer roten Palladium(0)-Verbindung. Nach IR- (Carbonylbrücken: $\nu_{\text{CO}}=1860\text{cm}^{-1}$) und analytischen Daten handelt es sich um den bereits bekannten⁸⁶⁾ dreikernigen Komplex $[\text{Pd}(\text{CO})\text{PPh}_3]_3$. Vermutlich verläuft die Reaktion wie folgt:

86) K.Kudo, M.Hidai und Y.Uchida, J.Organometal.Chem.33, 393(1971).

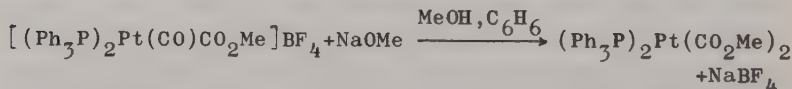


Hierfür spricht, daß die Reaktion durch Zugabe von 1 Mol Natriummethylat pro Palladium erheblich beschleunigt werden kann.

Graziani und Mitarbeiter fanden, daß bei der Umsetzung von PdCl_2 mit Äthanol und CO neben metallischem Palladium Kohlendisäurediäthylester entsteht, wenn die freigesetzte HCl mit Natriumcarbonat abgefangen wird⁸⁷⁾. Dabei wurde ebenfalls ein nucleophiler Angriff von OR^- am metallgebundenen C-Atom einer intermediär gebildeten Alkoxy-carbonyl-Gruppe angenommen, gemäß:



Die übliche Methode zur Darstellung koordinierter CO_2R -Gruppen besteht in der Addition von Alkoholat an Carbonyl-Kationen⁸⁸⁾. Auf diesem Weg erhält man aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ Dimethoxycarbonyl-bis(triphenylphosphin)platin(II), die erste Verbindung mit zwei Alkoxy-carbonyl-Liganden:



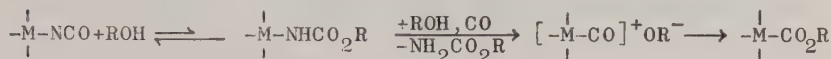
Versuche zum Nachweis des analogen Palladium-Komplexes blieben bislang wegen der erwähnten Reduktion durch OMe^- erfolglos.

87) M.Graziani, P.Uguagliati und G.Carturan, J.Organometal. Chem., 27, 275 (1971).

88) Th.Kruck und M.Noack, Chem.Ber. 97, 1693 (1964).

21 Mechanismus der Reaktion des koordinierten Isocyanats mit CO und Alkoholen

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wird für die Reaktion der planaren Isocyanato-Komplexe folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Durch reversible, nucleophile Addition von ROH an den Isocyanat-Liganden entsteht zunächst ein Amido-Komplex, der eine sehr reaktive Zwischenstufe darstellt. Wie die Thermolyse von entsprechenden Komplexen mit der $\text{NHC}_2\text{O}_2\text{R}$ -Gruppe (vgl. S. 26) beweist, liegt das Gleichgewicht eindeutig auf der Seite des Isocyanats. Die Aktivierungsenthalpie dieses primären Schrittes scheint daher für die Geschwindigkeit der Carbonylierung bestimmend zu sein. Dies wird durch folgende Befunde gestützt: Der kationische Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]^+$, in dem positive Ladung am Metall sowie Abzug von π -Elektronendichte des Metalls durch den Carbonyl-Liganden den elektrophilen Charakter des NCO beträchtlich erhöhen, reagiert rasch, die Neutralverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ mäßig schnell, das Anion $[\text{Pt}(\text{NCO})_4]^{2-}$ nicht mit ROH/CO. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$ zeigt ebenfalls keine Reaktion.

Die NCO-Gruppe wird als Carbamidsäureester abgespalten; in bekannter Reaktion⁸⁸⁾ entsteht durch nucleophilen Angriff von Alkoholat an die CO-Gruppe der Alkoxycarbonyl-Komplex. Die Alternative - CO-Insertion in eine intermediär gebildete M-OR-Bindung - kann nicht ausgeschlossen werden, da keine Zwischenstufen isolierbar sind. Sie erscheint jedoch angesichts der geringen Stabilität von Alkoholat-Komplexen des Palladiums und Platins wenig wahrscheinlich. Das Ausbleiben der Reaktion an $(\text{DPE})\text{Ni}(\text{NCO})_2$ beruht vermutlich auf sterischer Hinderung am relativ kleinen Nickelatom.

Tab. 9. IR- und ^1H -NMR-Spektren neutraler Alkoxy-carbonyl-Komplexe

Verbindung	$\nu_{\text{as}} \text{ NCO}$	IR [cm^{-1}] (in NuJol)		$\nu \text{ C-OR}$	NMR (in CDCl_3 , TMS inter)	
		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$		$\tau \text{ CH}_2$	$\tau \text{ CH}_3$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Me}$	2210st	1668m, 1653st	1068st, 1060sch	-	7,49	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$	2211 "	1668st	1040sst	7,10	9,45	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	-	1667st	1060sst	-	7,45	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Me}$	2230 "	1640st	1070st	-	7,64 ^{a)}	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$	2220 "	1656st	1048sst	7,22	9,52	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}^{\text{b)}}$	2222 "	1646st	1058st	7,13	-	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Ph}$	2200 "	1645st	1043st	-	-	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{Me}$	-	1662st, 1645m	1075st, 1067st	-	7,65 ^{c)}	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{Et}$	-	1631st	1075st	7,23	9,45	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	-	1632, 5; 1629, 5sst	1032st, 1023sst	-	7,50	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})_2\text{CO}_2\text{Me}$	-	1637st	1032st	-	7,19	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})_2\text{CO}_2\text{Me}$	-	1630st	1052st	-	7,16	

a) $^4\text{J}_{\text{Pt-H}} = 5,8\text{Hz}$. b) $\nu \text{ OH} = 3514/\text{cm}$. c) $^4\text{J}_{\text{Pt-H}} = 6,5\text{Hz}$.

22 Diskussion der Bindungsverhältnisse in CO_2R -Komplexen

Sämtliche bisher bekannten Alkoxycarbonyl-Komplexe zeigen im IR-Spektrum eine gegenüber Carbonsäureestern um etwa 100cm^{-1} langwellig verschobene $\nu\text{C=O}$ -Absorption. Dies könnte auf einer Wechselwirkung zwischen einer besetzten Metall-d-Funktion und dem p_z -Orbital des benachbarten Kohlenstoffs beruhen, entsprechend den folgenden mesomeren Strukturen:



Wie bei Carbenkomplexen sollte dadurch die freie Drehbarkeit um die M-C-Bindung vermindert sein. Im Anion $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{C=O})\text{OCB}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ($\nu\text{C=O}$: 1660cm^{-1}) ist die M-C(Ester)-Bindung um $0,17\text{\AA}$ kürzer als der Abstand zwischen Molybdän und dem C-Atom des Carboranfragments⁸⁹⁾.

Die neutralen d^8 -Verbindungen (s.Tab.9) bilden farblose Kristalle; sie liegen in Lösung als Nichtleiter und monomer vor. Die typischen $\nu\text{C=O}$ - und $\nu\text{C-OR}$ -Banden werden bei 1630 - 1670 , bzw. 1040 - 1070cm^{-1} beobachtet. Die NMR-Signale der aliphatischen Protonen erscheinen bei charakteristisch hohem Feld (starke Abschirmung durch hohe Elektronendichte am Metall). Die Kopplung von ^1H mit ^{195}Pt ist nur in einigen Fällen feststellbar; gemäß einer natürlichen Häufigkeit des Platinisotops von 34% wird bei den PtCO_2Me -Komplexen ein Verhältnis der Signalintensitäten von ca. 1:4:1 gefunden. Kopplung mit ^{31}P bewirkt eine zusätzliche, jedoch schlecht aufgelöste Feinstruktur. Die Methylen-signale sind komplexe Multipletts.

Aus Dipol- und ^{31}P -NMR-Messungen lassen sich Aussagen über die Konfiguration der planaren in Tab.10 aufgeführten Alkoxycarbonyl-Verbindungen erhalten: Die ^{31}P -NMR-Spektren

89) P.A.Wegner, L.J.Guggenberger und E.L.Mutterties, J.Amer. Chem.Soc. 92, 3473 (1970).

zeigen, daß bei Raumtemperatur jeweils nur ein Isomeres vorliegt. Die chemische Verschiebung⁹⁰⁾ der Platin-Komplexe fällt in den für trans-Komplexe typischen Bereich, wobei die für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ gefundene Kopplungskonstante

Tab.10 Dipolmomente und ^{31}P chemische Verschiebung von Alkoxy-carbonyl-Komplexen

Verbindung	Dipolmoment ^{a)} [D]	^{31}P ^{b)} [ppm]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	5,25	-19,4
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$	5,49	-18,4
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$	4,65	-17,1
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	2,49	-16,4
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$	-	-12,7 ^{c)}

a) In Benzol. b) In CH_2Cl_2 , bezogen auf 85%ige H_3PO_4 .

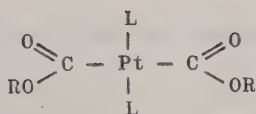
c) $^1J_{\text{Pt-P}} = 2590 \text{ Hz}$.

das Vorliegen der trans-Form bestätigt. Auch die Dipolmomente lassen auf trans-Struktur schließen. So steht der für trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$ gefundene Wert von $\mu = 4,65 \text{ D}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus den Gruppenmomenten ($\mu_{\text{PtNCO}} = 5,7 \text{ D}^*$), $\mu_{\text{PtCO}_2\text{Et}} = 1,1 \text{ D}$, $\mu_{\text{PtPPh}_3} = 4,2 \text{ D}$) berechneten Moment ($4,6 \text{ D}$), während für die cis-Struktur $11,2 \text{ D}$ zu erwarten wäre. Für Bis(methoxycarbonyl)bis(tri-phenylphosphin)-platin(II) berechnet sich^{**)} je nach Stellung der Methylreste bezüglich der CO-Einfachbindungen : $\mu_{\text{trans-anti}} 0,0-0,6 \text{ D}$, $\mu_{\text{trans-syn}} 2,5-3,2 \text{ D}$, $\mu_{\text{cis}} \geq 7,5 \text{ D}$. Das gemessene Moment von $2,49 \text{ D}$ weist auf trans-syn-Konfiguration hin.

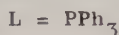
90) A.Pidcock, R.E.Richards und L.M.Venanzi, J.chem.Soc.A(1966) 1707.

*) Das Gruppenmoment μ_{PtNCO} wurde aus dem Dipolmoment von cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ ($14,0 \text{ D}$) ermittelt.

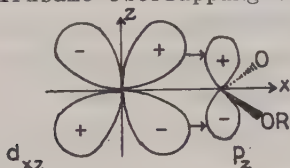
**) Abgeleitet aus den Gruppenmomenten von Estern, vgl.C.P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill(1955), 307.



trans-syn



Wie die Symmetriebetrachtung der Metall-d-Bahnfunktionen für einen planaren Komplex zeigt, können zur π -Bindung mit dem Kohlenstoff- p_z -Orbital nur d_{xz} , d_{yz} und d_{xy} in Betracht. Ist die Molekülebene durch die Achsen x,y definiert, so sollte das d_{xz} -Orbital, da es nicht an der Bindung der Phosphinliganden beteiligt ist, eine besonders wirksame Überlappung ergeben.



Die Sauerstoffatome des CO_2R -Liganden würden dadurch in der MP_2C -Ebene fixiert.

Dieser elektronische Effekt wird jedoch häufig durch sterische Faktoren überkompensiert, z.B. sind in den Platin(II)-Carbenkomplexen $(\text{Et}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}(\text{OEt})\text{NHPh})$ ⁹¹⁾ und $[(\text{MeNC})_2\text{Pt}(\text{C}(\text{SEt})\text{NHMe})_2]^{2+}$ ⁹²⁾ die Carben-Liganden senkrecht zur Molekülebene angeordnet.

Tab.11. CO-Frequenzen [cm^{-1}]^{a)}, ^1H -NMR^{b)} und molare Leitfähigkeit einiger Carbonylkomplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}]\text{BF}_4$.

M	X	$\nu \text{ CO}$	$\tau \text{ CH}_2$	$\tau \text{ CH}_3$	[$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$]
Pd	CO_2Me	2098st		7,52	135
Pt	CO_2Me	2131st		7,56	-
	CO_2Et	2119sst	7,05	9,48	143
	NCO	2131st			144
	Cl	2118sst			131
	$\text{H}^{\text{c)})}$	2080st			-

a) In Nujol. b) In CDCl_3 . c) $\nu \text{ PtH}$ 2180m-st, $\delta \text{ PtH}$ 843 cm^{-1} , m(breit).

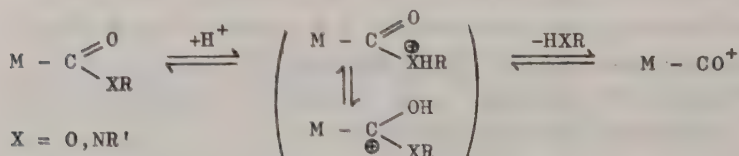
91) E.M.Baddley, J.Chatt, R.L.Richards und G.A.Sim, Chem. Commun. (1969) 1322.

92) W.M.Butler und J.H.Enemark, Proceedings of the XIV. Intern. Conference on Coord. Chem., Toronto (1972), 268.

Kationische Alkoxy-carbonyl-Verbindungen zeigen die Resonanzen der Alkyl-Protonen erwartungsgemäß bei etwas tieferem Feld als die neutralen Komplexe. Beim Vergleich der Chloro- und Äthoxy-carbonyl-Platinkomplexe fallen die nahezu gleichen νCO -Frequenzen auf. Da Chlorid ein schwacher π -Donator, die CO_2R -Gruppe dagegen ein π -Acceptor ist, folgt mit dem üblichen synergetischen Bindungsmodell, daß der Äthoxy-carbonyl-Ligand der stärkere σ -Donator sein muß. Für die überraschend langwellige Carbonyl-Absorption des analogen Hydridokomplexes ist wahrscheinlich eine Kopplung von νPtH und νCO verantwortlich.

23 Reaktionen von Alkoxy-carbonyl-Verbindungen

Bei der Einwirkung von H^+ auf neutrale Alkoxy-carbonyl-⁸⁸⁾ bzw. die eng verwandten Amidocarbonyl-Komplexe⁹³⁾ entstehen allgemein Carbonylmetall-Kationen:



Diese sind erheblich stabiler als die bei der sauren Hydrolyse sterisch gehinderter Ester (z.B. 2,4,6-Trialkylbenzoesäureester⁹⁴⁾, Carboalkoxymethylidintrikobalt-nonacarbonyl⁹⁵⁾) nach einem $\text{A}_{\text{AC}}1$ -Mechanismus gebildeten Acylium-Kationen. Daher erfolgt bei den CO_2R -Komplexen

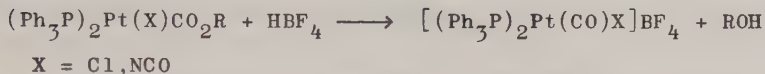
93) R.J.Angelici und D.L.Denton, Inorg.Chim.Acta 2(1968)3;
R.J.Angelici und A.E.Kruse, J.Organometal.Chem. 22(1970)461.

94) E.S.Gould, Mech. und Struktur in der org.Chem., Verlag Chemie(1964), 385.

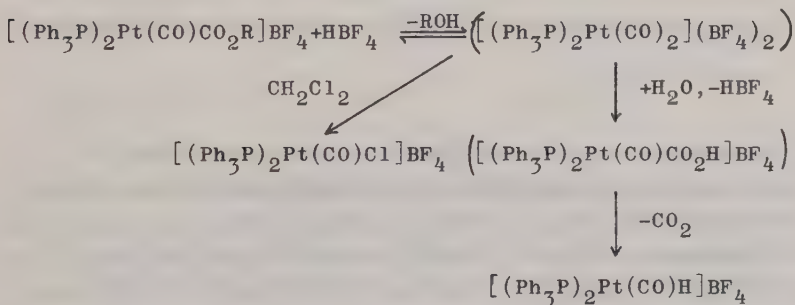
95) J.E.Hallgren, C.S.Eschbach und D.Seyferth, J.Amer.Soc. 94, 2547(1972).

die ROH-Abspaltung rasch; die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Protonen- und Komplexkonzentration⁶⁶⁾.

Entsprechend läßt sich der Alkoxy-carbonyl-Ligand in neutralen und kationischen Platin-Verbindungen leicht durch Zusatz von Säuren spalten:



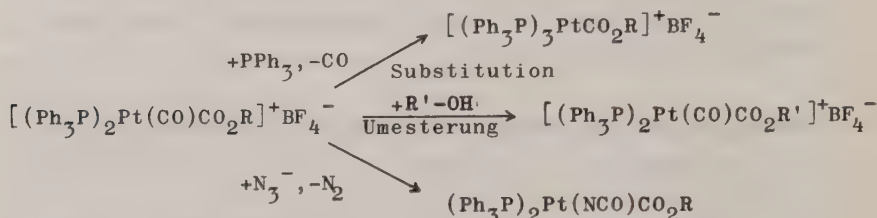
Beim Einleiten von gasförmiger HCl in eine Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{R}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 entsteht $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$. Das bei der Umsetzung mit wäßriger HBF_4 primär zu erwartende Dicarboxyl-Kation geht in Abhängigkeit von den Bedingungen verschiedene Folgereaktionen ein:



In Methylenchlorid tritt Chlorierung ein, in Aceton erhält man dagegen den Hydridocarbonyl-Komplex, der durch **Decarboxylierung** einer intermediär gebildeten PtCO_2H -Gruppe entsteht. Deeming und Shaw gelang auf ähnliche Weise die Isolierung von $(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{Cl}_2(\text{CO})\text{IrCO}_2\text{H}$, der ersten Verbindung mit einer metallgebundenen Carboxyl-Funktion⁹⁶⁾.

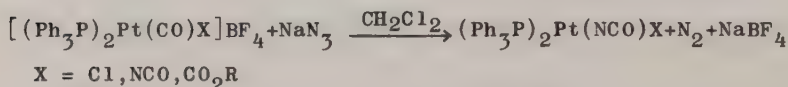
96) A.J.Deeming und B.L.Shaw, J.chem.Soc.A(1969), 443.

Einige weitere, typische Reaktionen der Alkoxycarbonylmetail-Kationen sind in folgendem Schema zusammengefaßt:



Der nucleophile Angriff des Azid-Ions auf komplex gebundenes CO, der unter Eliminierung von N_2 zum Isocyanato-Komplex führt, wurde bereits mehrfach untersucht^{97,98}).

Die Reaktion



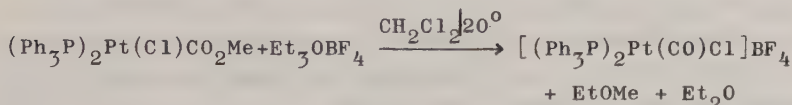
ist allerdings zur Darstellung der gemischten Komplexe nicht geeignet, da gleichzeitig eine langsamer verlaufende Substitution von X^- durch N_3^- stattfindet.

Im Gegensatz zu den von Clark⁸⁰⁾ beschriebenen Halogenocarbonyl-Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{X}]\text{BF}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erfolgt für $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}$ keine weitere Reaktion des koordinierten Kohlenmonoxids mit Alkoholen. Wie in den neutralen Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{R}$ ⁸⁰⁾ läßt sich die Alkoxygruppe mit anderen Alkoholen austauschen. Bei der Aminolyse von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$ mit überschüssigem Diäthylamin in Benzol stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem der Carboxamido-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})\text{CONEt}_2$ ($\nu_{\text{C=O}}: 1635\text{cm}^{-1}$) nur zum geringen Teil vorliegt.

97) W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).

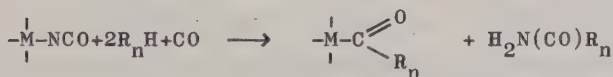
98) R. J. Angelici und G. C. Faber, Inorg. Chem. 10, 514 (1971).

Es erschien möglich, durch O-Alkylierung von Alkoxy-carbonyl-Komplexen zu bisher unbekannten Dialkoxy-carben-Verbindungen zu gelangen. Bei der Einwirkung von Triäthylloxonium-Salz auf Methoxycarbonyl-chloro-bis(triphenylphosphin)platin(II) wird jedoch - analog zur Reaktion mit H^+ - die Methoxygruppe abgespalten:



3 Umsetzungen von Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-platin(II) mit CO und weiteren Nucleophilen

Mit Nucleophilen R_nH , die über ein leicht bewegliches H-Atom verfügen, waren am Isocyanat-Liganden ähnliche Carbonylierungsreaktionen zu erwarten wie mit Alkoholen:



Die gegenüber Alkoholen stärker basischen und nucleophilen Amine liefern in dem zunächst als Lösungsmittel verwendeten CH_2Cl_2 beträchtliche Mengen der entsprechenden Hydrochloride durch S_N2 -Reaktion am Dichlormethan-Kohlenstoffatom. Die deshalb in Benzol durchgeführten Umsetzungen planarer Isocyanato- d^8 -Komplexe mit Ammoniak, primären oder sekundären Alkylaminen und CO ergaben nur eine Substitution von Triphenylphosphin durch das Amin. So entsteht aus $(Ph_3P)_2Pd(NCO)_2$ und NH_3 der Komplex $(H_3N)(NCO)Pd(NCO)_2Pd(NCO)(NH_3)$ mit endständigen und Brücken-Isocyanatliganden ($\nu_{as} NCO: 2251$ bzw. $2160 cm^{-1}$). Pyrrol besitzt durch Resonanzstabilisierung im Anion einen pK_s -Wert ähnlich dem des Methanols⁹⁹⁾: bei der Reaktion

99) W.K.Mc Ewen, J.Amer.Chem.Soc. 58, 1124 (1936).

mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{Cl}$ und CO tritt gleichzeitig mit der Abnahme von $\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$ eine neue Bande bei 1656cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}?$) auf; es fehlt jedoch eine $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorption. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Multiplett bei hohem Feld, welches auf Ringöffnung hinweist.

Succinimid, in dem das NH-Proton durch den -I-Effekt der beiden CO-Gruppen noch stärker acid ist, setzt sich mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ zu Isocyanato-Succinimido-bis(triphenylphosphin)platin(II) um ($\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$ 2198sst, $\nu_{\text{S}=\text{O}}$ 1719s, $\nu_{\text{as}}^{\text{C}=\text{O}}$ 1638 cm^{-1} sst). Ausgehend von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ lassen sich auch mit weiteren Nucleophilen, deren Anion R_n^- ein "starker" Ligand ist, Komplexe mit M- R_n -Bindungen darstellen: Mit Thiophenol bildet sich die Thiophenolato-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$; die Erhöhung der Geschwindigkeit in Anwesenheit von CO läßt, zumindest für eine NCO-Gruppe, auf eine Beteiligung von Kohlenmonoxid am Reaktionsverlauf schließen. Mit HCN entsteht der Dicyano-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$.

CH-acide Verbindungen (Malonsäurediäthylester, Malodinitril) greifen den Isocyanat-Liganden nicht an. Wie mit anderen Verbindungen des null- oder zweiwertigen Palladiums und Platins¹⁰⁰⁾ wird auch hier eine katalytische Dimerisierung von Malodinitril beobachtet, wobei das Metall als starke Lewis-Base wirkt.

Die unübersichtlich verlaufende Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ mit Nitromethan und CO ergibt ein Gemisch stickstoffreicher Verbindungen; intermediär wird Cyanid (ν_{CN} : 2130 cm^{-1} , scharf) gebildet. Mit Wasser, das schwächer nucleophil, jedoch viel saurer als Alkohol ist, könnten Komplexe mit Carboxyl- oder Hydrid-Liganden entstehen; mit H_2O (auch unter hohem CO-Druck) wurde jedoch keine Reaktion festgestellt.

100) K.Schorpp, P.Kreutzer und W.Beck, J.Organometal.Chem. 37, 397 (1972).

Die basenkatalysierte, intermolekulare Dimerisierung von Arylisocyanaten ist seit langem bekannt¹⁰¹⁾. Analoge Versuche, die Isocyanat-Liganden planarer d⁸-Metallkomplexe mit Hilfe von Basen (Triäthylamin, Alkoholat, Tri-n-butylphosphin) zu Uretidindion (1.3-Diazacyclobutandion)-Brücken zu dimerisieren, blieben jedoch erfolglos. Dies ist ein weiterer Beweis für die mangelnde Reaktivität der koordinierten NCO-Gruppe gegenüber Nucleophilen.

101) R.G.Arnold, J.A.Nelson und J.J.Verbanc, Chem.Rev.57, 54(1957).

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen *)

Die Umsetzungen wurden, soweit nötig, in absoluten Lösungsmitteln mit der üblichen Schutzgastechnik¹⁰²⁾ unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den Perkin-Elmer-Doppelstrahl-photometern Modell 325 sowie, zum geringen Teil, Modell 21. ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Varian A-60-Gerät, ¹⁴N- und ³¹P-Spektren am HA-100 registriert. Dipolmomente wurden nach Guggenheim¹⁰³⁾ in Benzol bei 20° bestimmt. Die Leitfähigkeit¹⁰⁴⁾ der Verbindungen wurde in Aceton bei 20° in einem Gefäß mit Platinelektroden ermittelt. Die angegebenen Werte sind nicht auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Als typische Bereiche von Λ_{Mol} ergaben sich für Salze mit BF_4^- als Gegenion 110-150 (1:1-Elektrolyte), bzw. 190-260 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$ (1:2-Elektrolyte). Molekulargewichte wurden osmometrisch (Mechrolab - Dampfdruck - Osmometer) bestimmt. Schmelz- oder Zersetzungspunkte wurden im verschlossenen Röhrchen mit einer Apparatur nach Tottoli gemessen und sind nicht korrigiert. C,H und N-Analysen wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München, andere Analysen von E.Pascher, Bonn, ausgeführt.

*) Fräulein cand.rer.nat.E.Schmidt sowie den Herren cand.rer.nat.K.Bartel, J.Erbe, J.Nöhmeier und K.Schulze danke ich für experimentelle Mitarbeit.

102) S.Herzog u.J.Dehnert, Z.Chemie 4, 1 (1964).

103) E.A.Guggenheim, Trans.Farad.Soc. 45, 714 (1949).

104) W.J.Geary, Coord.Chem.Rev. 7, 81 (1971).

1. Darstellung der Azido-Komplexe^{*)}

11. Darstellung von Diazido-Ruthenium- und Kobalt(II)-Verbindungen

trans-Diazido-bis[1,2-bis(diphenylphosphino)methan]-ruthenium(II)

1,41g (1,5 mMol) trans-(DPM)₂RuCl₂ und 5,17g (30 mMol) NEt₄N₃ werden in 150ml Äthanol und 100ml Benzol 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Einengen auf 30ml, kühlen. Der goldgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit 20ml EtOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

cis-Diazido-bis[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]-kobalt(II)

Eine Lösung von 259mg (2,0 mMol) wasserfreiem CoCl₂ in 50ml EtOH wird unter Rühren mit 1,63g (4,1 mMol) DPE versetzt und 1 Std. bei 50° gerührt. Danach wird eine Lösung von 726mg (4,5 mMol) NEt₄N₃ in EtOH zugetropft. Nach weiteren 4 Stdn. bei 50° wird das anfallende braune Produkt auf einer Fritte gesammelt und 2mal mit je 5ml EtOH gewaschen.

12. Darstellung von trans-L₂M(CO)N₃ (M = Rh, Ir; L = PPh₃, PMePh₂)

trans-Chloro-carbonyl-bis(methyldiphenylphosphin)-rhodium(I)

a) In Abwandlung der Vorschrift für die analoge PEtPh₂-Verbindung¹⁰⁵⁾: 198g (9,9 mMol) PMePh₂ und 0,6g Rhodium(III)-chlorid-hydrat werden in 20ml EtOH sowie 6,9ml 1N-KOH 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, danach 0,75ml konz.HCl gefolgt von

^{*)} Bei der Darstellung und Umsetzung von Azidokomplexen wurde unter Ausschluß von Licht gearbeitet. Die erhaltenen Verbindungen sind - mit Ausnahme von

[(Ph₃P)₂MN₃]₂(ClO₄)₂ (M = Pd, Pt) - nicht explosiv.

105) J.Chatt und B.L.Shaw, J.Chem.Soc.(A)1966,1437

5ml H₂O zugegeben. Das entstandene grünlich gelbe $[(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{RhCl}]_2$ wird abfiltriert, getrocknet und nach Lösen in 30ml CH₂Cl₂ in einem Autoklaven 30 Stdn. einem CO-Druck von 90 atm. ausgesetzt. Aus der orange gefärbten Lösung kristallisiert nach Filtrieren und Zugabe von Pentan gelbes $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$.

b) Nach der Methode von Hieber¹⁰⁶⁾:

930mg (2,39 mmol) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ werden in Benzol mit 1,91g (9,56 mmol) PMePh₂ versetzt und 2 Stdn. gerührt. Filtrieren und Fällen mit Pentan liefert gelbe Kristalle, die nach IR-Spektrum mit dem unter a) erhaltenen Produkt identisch sind.

Zur Darstellung der Azide verfährt man wie folgt:

Der entsprechende Chlorokomplex wird in THF/EtOH-Lösung (10:1) mit der 20fachen molaren Menge an NaN₃ 10 Stdn. geschüttelt. Die Lösung wird filtriert und am Wasserstrahl-Vakuum auf 1/20 des ursprünglichen Volumens eingengt. Das ausfallende, gelbe Produkt wird abgesaugt und mehrmals mit einigen ml EtOH gewaschen.

13 Darstellung von Komplexen mit Azidbrücken

131 μ -Azido-bis(carbonyl)-tetrakis(triphenylphosphin)-dirhodium- und iridium(I)-tetrafluoroborat

a) Je 0,5 mmol trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ (Rh 349mg, Ir 393mg) werden in Benzol gelöst, erst 3ml Isopropanol, dann unter Rühren 0,27 mmol (32mg) NOBF₄ zugegeben. Die Lösung trübt sich unter Gasentwicklung. Nach 10 Min. fügt man 10ml Pentan hinzu und läßt 1 Std. bei 0° stehen. Filtrieren ergibt ein gelbes Pulver, das aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert wird. Hellgelbe Kristalle von

106) W.Hieber, H.Heusinger und O.Vohler, Chem. Ber. 90, 2425 (1957).

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Mn}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, die während 6 stündigem Trocknen bei 40° am Hochvakuum eingeschlossenes Lösungsmittel abgeben (Ausb. 80%).

b) Zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von 0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ werden unter Rühren 66mg (0,35 mMol) Et_3OBF_4 gegeben. Nach 5 (Rh) bzw. 10 Stdn. (Ir) wird auf das halbe Volumen eingeeengt und mit Äther gefällt. Umkristallisieren wie unter a) (Ausb. 75%).

c) Für M = Rh: Eine Lösung von 174mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ und 229mg (0,25 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$ in Methylenchlorid wird nach 15 Stdn. filtriert und wie unter b) aufgearbeitet.

Spaltung mit Triphenylphosphin:

Eine gesättigte Lösung von 0,25 mMol

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Mn}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ in Aceton wird mit 2 mMol (525mg) PPh_3 versetzt. Unter Orangefärbung tritt allmählich Trübung auf. Nach einigen Stdn. stehen im Kühlschrank wird das entstandene $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von Pentan orangefarbene Kristalle, die aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert werden. Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum der auf anderem Wege dargestellten Substanzen lassen sich die Produkte als $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{M}(\text{CO})]\text{BF}_4$ identifizieren (νCO : Rh 2010 (vgl. S. 69), Ir ⁵² 2000 cm^{-1}).

132 Versuch zur Darstellung des Iridium-Stickstoff-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{N}_2)\text{Ir}(\text{N}_3)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$

Nach der Methode von Collman¹⁰⁷⁾ wurde zunächst der als Vergleichssubstanz benötigte monomere Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{N}_3$ dargestellt:

107) J.P. Collman, M. Kubota, F.D. Vastine, J.Y. Sun und J.W. Kang, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5430 (1968).

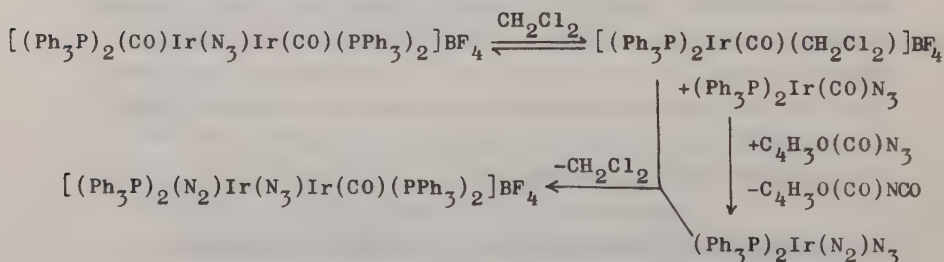
trans-Azido-stickstoff-bis(triphenylphosphin)iridium(I)

Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 0,5 mMol (393mg) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ in Methylenchlorid und 0,1ml EtOH werden 0,75 mMol (103mg) 1-Furoylazid (in CH_2Cl_2) innerhalb 5 Min. zugetropft. Nach insgesamt 45 minütigem Rühren wird das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren in 100ml warmes n-Hexan gegossen. Beim Abkühlen gelbe Nadelchen (ν_{N_2} 2113st, scharf; ν_{asN_3} 2077sst, ν_{s} 1310s, in KBr).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{N}_3$ (786,82)
 ber. C 54,96 H 3,84 N 8,90
 gef. 54,01 3,65 8,89

Die analoge Rhodium-Verbindung ist viel labiler; beim Aufarbeiten trat oberhalb -20° Zersetzung ein.

Mit dem azidverbrückten Komplex schien auf ähnlichem Wege die Bildung eines exotischen Stickstoff-Carbonyl-Komplexes möglich:



Die mit 100mg (0,062 mMol) $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}]_2\text{N}_3\}\text{BF}_4$ und 25mg (0,185 mMol) 1-Furoylazid unter den gleichen Bedingungen wie für den monomeren Komplex durchgeführte Reaktion ergab ein gelbes Pulver, dessen N-Analyse (3,40%) eine unvollständige Umsetzung anzeigt.

IR (in KBr): ν_{asN_3} 2198st, ν_{N_2} 2122st, scharf; 2055m(?), ν_{CO} 1977cm⁻¹sst, breit. Die Bande bei 2122cm⁻¹ könnte ν_{N_2} der angestrebten Verbindung zugeordnet werden.

133 Salze der azidverbrückten Kationen $[L_2M(N_3)_2ML_2]^{2+}$
(M = Ni L₂ = DPE; M = Pd, Pt L = PPh₃)

Di-μ-azido-bis (1,2-bis(diphenylphosphino)äthan)dinickel(II)-bis(tetrafluoroborat)

Eine Lösung von 271mg (0,5 mMol) (DPE)Ni(N₃)₂¹⁰⁸ in 30ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren mit 58mg (0,5 mMol) NOBF₄ oder 105mg (0,55 mMol) Et₃OBf₄ versetzt. Nach 60 Min. erhält man durch Zugabe von Äther ein gelbes, mikrokristallines Produkt. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Äther. Dunkelgelbe Kristalle (Ausb. 85%).

Darstellung der Di-μ-azido-tetrakis(triphenylphosphin)-dipalladium- und platin(II)-Salze

- a) Mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat: Zu einer Lösung von 1 mMol (Ph₃P)₂Pd(N₃)₂¹⁰⁹ (715mg) bzw. 1 mMol (Ph₃P)₂Pt(N₃)₂¹⁰⁹ (804mg) in 30ml Methylenchlorid werden 1,5 mMol (285mg) Et₃OBf₄ in wenigen ml CH₂Cl₂ unter Rühren zugetropft. Nach 3 Stdn. wird die Lösung auf etwa 1/3 des Volumens im Wasserstrahl-Vakuum (mit Trockenrohr) eingeeengt und auf 0° abgekühlt. Die in nahezu quantitativer Ausbeute mikrokristallin anfallenden Produkte (Pd:hellgelb, Pt:farblos) sind nach Trocknen am Hochvakuum analysenrein. Mäßig gut löslich in CH₂Cl₂ und CHCl₃. Mit Et₃OSbCl₆ erhält man die entsprechenden Hexachloroantimonate, z.B. [(Ph₃P)₂PdN₃]₂(SbCl₆)₂ (ν_{as}N₃:2075sst).
- b) Mit Säuren: 0,5 mMol (Ph₃P)₂Pd(N₃)₂ (358mg) oder (Ph₃P)₂Pt(N₃)₂ (402mg) in 25ml CH₂Cl₂ werden mit je 0,75 mMol wäßriger 35%iger HBF₄ (220mg) bzw. 70%iger HClO₄ (108mg) 12 Stdn. geschüttelt. Die Isolierung erfolgt wie unter a). Reinigung durch Lösen in CH₂Cl₂, filtrieren und Fällern mit Äther (Kristalle, Ausb.ca. 70%). Die Perchlorat-Salze zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig.

108) K.Bowman und Z.Dori, Inorg.Chem.9,395(1970).

109) W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schuieler und K.Feldl, Chem.Ber.100,2335(1967).

Dagegen entstehen mit Trifluoressigsäure die Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, z.B.

Bis(trifluoracetato)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)

300mg (0,42 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in 30ml CH_2Cl_2 werden zusammen mit 96mg (0,84 mMol) Trifluoressigsäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Produkt durch Zugabe von Äther gefällt, abgesaugt und aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Gelbe Kristalle (Ausb. 86%), FP 186-190°.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (857,03; gef. in CHCl_3 910)

ber. C 56,06 H 3,53

gef. 55,53 3,53

c) Mit Diäthylsulfat: 358mg (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in 5ml frisch dest. Diäthylsulfat suspendiert und 24 Stdn. bei 50° gerührt. Das hellgelbe Produkt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther.

d) Mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$: 458mg (0,5 mMol) der Rhodium-Verbindung (vgl. S. 69) werden zusammen mit 179mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in Methylenchlorid gelöst. Die zunächst orange gefärbte Lösung wird im Lauf von 60 Min. gelb. Nach weiteren 14 Stdn. wird Äther bis zur Trübung zugegeben; das ausfallende $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$ wird abfiltriert und mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Aus dem Filtrat kristallisiert nach erneutem Ätherzusatz $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}]_2\text{N}_3\}\text{BF}_4$, das durch Umfällen mit CH_2Cl_2 /Äther gereinigt wird.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$

ber. C 56,91 H 3,98 N 5,53

gef. 55,91 3,87 5,42

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}(\text{N}_3)\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$

ber. C 61,73 H 4,30 N 2,92

gef. 60,79 4,44 2,92

Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit weiteren Alkylierungsmitteln:

Mit Äthyljodid: 100mg (0,14 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in 1ml frisch dest. Äthyljodid suspendiert und 12 Stdn. bei 50° gerührt. Das leuchtend rote Dijodo-bis(triphenylphosphin)palladium(II) wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Identifizierung durch IR-Spektren und Schmelzpunkt (278-279°, Zers.).

Mit Phenylmagnesiumbromid: Zu einer Lösung von 179mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in 20ml THF werden rasch 5,0 mMol PhMgBr (0,9-molare Lösung in THF) zuge tropft. Die zunächst auftretende Dunkelrot-Färbung verschwindet nach etwa 20 Sekunden. Nach 24 Stdn. wird der entstandene Niederschlag von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdBr}_2$ abfiltriert und getrocknet.

14 Umsetzung von $(\text{DPM})_2\text{Ru}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MN}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) mit Nitrosyl- oder Triäthylloxonium-tetrafluoroborat

Azido-bis(1,2-bis(diphenylphosphino)methan)ruthenium(II)-tetrafluoroborat

- a) Unter Rühren werden zu einer auf 0° gekühlten Suspension von 380mg (0,40 mMol) $(\text{DPM})_2\text{Ru}(\text{N}_3)_2$ in 40ml Methanol 47mg (0,40 mMol) NOBF_4 gegeben. Die innerhalb weniger Min. entstehende klare Lösung wird, bei 0°, am Vakuum bis auf 15ml eingeeengt und das auskristallisierte hellgelbe Produkt mit einer gekühlten Fritte abgesaugt. Ein sofort aufgenommenes IR-Spektrum zeigt keine ν_{N_2} -Bande.
- b) 477mg (0,5 mMol) $(\text{DPM})_2\text{Ru}(\text{N}_3)_2$ werden in CH_2Cl_2 -Lösung mit 100mg (0,53 mMol) EtOBF_4 versetzt. Nach 2 Stdn. wird mit Äther gefällt und das abfiltrierte Produkt aus Methanol umkristallisiert. 350mg (70%) gelbe Kristalle.

Bis(triphenylphosphin)kupfer(I)- und silber(I)-tetrafluorborat:

0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3^{17)}$ (315mg) bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AgN}_3^{17)}$ (337mg) werden in 10ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit 100mg Et_3OBF_4 oder 60mg NOBF_4 versetzt. Nach 30 Min. wird filtriert (im Falle der Silberverbindung scheiden sich bei der Reaktion geringe Mengen Ag ab) und mit Äther gefällt. Reinigung durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$	ber.	C 64,01	H 4,48
(674,9)	gef.	63,85	4,32
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}]\text{BF}_4$	ber.	C 60,12	H 4,20
(719,3)	gef.	59,55	4,54

Bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuN}_3^{17)}$ wird durch partielle Zersetzung des Komplexes Triphenylphosphin frei; durch PPh_3 -Addition an das entstehende, koordinativ ungesättigte BF_4^- -Salz findet man zu hohe C,H-Werte:

$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]\text{BF}_4$	ber.	C 39,60	H 2,76
(546,1)	gef.	42,86	3,63

Durch Umsetzung der Chloro-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCl}$ mit $\text{Et}_3\text{O}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{SbCl}_6$) entstehen ebenfalls die entsprechenden phosphinhaltigen Kupfer(I)-Salze.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]\text{SbCl}_6$	ber.	C 46,81	H 3,28
(922,9)	gef.	48,24	3,51

15 Reaktionen mit Aryldiazonium-Salzen

Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3$ mit p-Nitrophenyldiazonium-tetrafluorborat:

158mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3$ werden in Aceton gelöst und 59mg (0,25 mMol) $\text{p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ bei 0° unter Rühren zugegeben. Nach Abklingen der N_2 -Entwicklung wird noch 1 Std. gerührt. Das durch Zugabe von Pentan ausgefällte rosafarbene

Tab. 12. Analytische Daten der dargestellten Azidokomplexe

Verbindung	Mol.Gew. Ber./Gef.	Analyse			Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit [cm ² ·mol ⁻¹]
		C	H	N		
trans-(DPM) ₂ Ru(N ₃) ₂	953,51 62,95 63,13	4,66 4,70	8,81 8,46		244-255°	-
[(DPM) ₂ RuN ₃] BF ₄	998,67 450 a)	60,20 59,11	4,44 4,84	4,21 3,92	237-261	127
cis-(DPE) ₂ Co(N ₃) ₂	939,84 770	66,45 62,97	5,15 5,36	8,94 9,56	130°	-
(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)N ₃	697,50 63,70	4,34 4,42	6,02 5,99		-	-
(Ph ₂ MeP) ₂ Rh(CO)N ₃	573,39 56,56	4,57 4,70	7,33 7,17		-	-
{[(Ph ₃ P) ₂ (CO)Rh] ₂ N ₃ } BF ₄	1439,82 1440 b)	61,73 62,27	4,30 4,26	2,92 2,94	166-170°	144
{[(Ph ₃ P) ₂ (CO)Ir] ₂ N ₃ } BF ₄ c)	1618,41 54,92	3,74 3,96	2,60 2,56		157-158°	145
[(DPE)NiN ₃] ₂ (BF ₄) ₂	1171,94 53,29	4,13 4,30	7,17 7,15		228-230°	251
[(Ph ₃ P) ₂ PdN ₃] ₂ (BF ₄) ₂	1519,62 56,91	3,98 4,05	5,53 5,55		-	-
[(Ph ₃ P) ₂ PdN ₃] ₂ (ClO ₄) ₂	1544,90 55,97	3,91 3,91	5,44 5,20		-	-
[(Ph ₃ P) ₂ PdN ₃] ₂ (EtOSO ₃) ₂	1596,25 57,20	4,43 4,59	5,27 5,26		156-157°	-
[(Ph ₃ P) ₂ PtN ₃] ₂ (BF ₄) ₂	1697,00 50,96	3,56 3,55	4,95 4,87		-	246
[(Ph ₃ P) ₂ PtN ₃] ₂ (ClO ₄) ₂	1722,31 48,82	3,51 3,59	4,88 4,65		-	-

- a) Das einzige in CHCl₃ vollständig dissoziieren-
de BF₄--Salz.
b) In CHCl₃ unmittelbar nach Auflösen; nach 60 Min.
findet man 1340.
c) Ber./Gef.: B 0,67/0.73; F 4,70/4,61; P 7,66/6,24;
Ir 23,75/22,37.

Rohprodukt wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umkristallisiert: farbloses $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]\text{BF}_4$. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand mehrmals mit einigen ml Äther extrahiert. Durch Abziehen des Äthers erhält man gelbes p-Nitrophenylazid (nach IR-Spektrum).

Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Phenyl-diazonium-tetrafluoroborat:

1 mMol des Diazidopalladium- bzw. platinkomplexes, suspendiert in 100ml Aceton, werden unter Rühren mit 200mg (1,04 mMol) PhN_2BF_4 versetzt. Nach 16 Stdn. wird etwas eingengt und mit Äther gefällt: auf Grund IR-Spektrum und Analyse $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$.

Umsetzung von $(\text{DPE})_2\text{CoH}^{110}$ mit Aryldiazonium-tetrafluoroborat:

450mg (0,5 mMol) $(\text{DPE})_2\text{CoH}$ werden in 150ml Aceton mit 1 mMol p-R- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{OMe}$: 222mg bzw. F : 210mg) 2 Stdn. gerührt. Das durch Einengen und Fällen mit Äther erhaltene farblose BF_4^- -Salz enthält keinen Stickstoff; die $\nu\text{C}=\text{O}$ Schwingung bei 1685cm^{-1} sowie das NMR-Spektrum sprechen für $2\text{Me}_2\text{CO/Co}$.

$[(\text{DPE})\text{Co} \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}]\text{BF}_4$	ber.	C 57,82	H 4,98
(660,4)	gef.	56,62	5,08

110) F.Zingales, F.Canziani und A.Chiesa, Inorg.Chem., 2, 1303 (1963).

2 Darstellung der Palladium- und Platin(II)-Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{X})_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{O}_2\text{CCF}_3, \text{SPh}$)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ in 30-50ml Methylenchlorid (für $\text{X}=\text{NCO}$ muß alkoholfreies*) CH_2Cl_2 verwendet werden) wird die angegebene Menge von Et_3OBF_4 in 10ml CH_2Cl_2 unter Rühren langsam zugetropft. Nach einigen Std. wird die Hälfte des Lösungsmittels abgezogen und Pentan zugegeben. Während der nächsten 20 Min. wird allmählich auf -20° abgekühlt und das mikrokristalline Produkt auf einer G 3 - Fritte abgesaugt. Längeres Stehenlassen in Berührung mit der Mutterlauge ist vor allem bei den Isocyanaten zu vermeiden. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$.

M	X	1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ [mg]	Eingesetzte Menge Et_3OBF_4 [mg]	Reaktions- dauer [Std.]
Pd	Cl	701,9	285	2
	NCO	715,0	285	4
	NCS	747,2	228	2
	O_2CCF_3	857,0	208	3
Pt	Cl	790,7	285	2
	NCO	803,7	228	6
	NCS	835,8	228	3
	SPh	938,7	228	4

Alkylierung von Dicyano-bis(triphenylphosphin)platin(II):

Cyano-äthylisocyanid-bis(triphenylphosphin)platin(II)-tetrafluoroborat

193mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ in alkoholfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren mit einer Lösung von 51mg

*) Zur Entfernung des Äthanols wurde folgendermaßen verfahren:
 1l CH_2Cl_2 wird unter Lichtausschluß 24 Std. mit 250ml konz. H_2SO_4 gerührt. Die CH_2Cl_2 -Phase wird abgetrennt und mehrmals mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Nach eintägigem Trocknen über CaCl_2 wird in N_2 -Atmosphäre über P_4O_{10} destilliert und das so gereinigte äthanolfreie CH_2Cl_2 im Dunkeln aufbewahrt.

Tab.13. Analytische Daten verbrückter Palladium- und Platinkomplexe

Verbindung	Mol. Gew. b) Ber./Gef.	Analyse a)			Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit [cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹]	Farbe
		C	H	N			
[(Ph ₃ P) ₂ PdCl] ₂ (BF ₄) ₂	1506, 48	57,40 56,67	4,01 4,01	-	250°	254	hellgelb
[(Ph ₃ P) ₂ PtCl] ₂ (BF ₄) ₂	1683, 86	51,36 50,94	3,59 3,79	-	>280°	244	farblos
[(Ph ₃ P) ₂ PdNCO] ₂ (BF ₄) ₂	1519, 61	58,49 56,92	3,98 3,85	1,84 1,99	181°	266	hellgelb
[(Ph ₃ P) ₂ PtNCO] ₂ (BF ₄) ₂	1696, 98	52,38 50,25	3,56 3,87	1,65 1,71	266°	268	farblos
[(Ph ₃ P) ₂ PdNCS] ₂ (BF ₄) ₂	1551, 75	57,20 55,39	3,89 4,43	1,81 1,82	210-211°	237	hellgelb
[(Ph ₃ P) ₂ PtNCS] ₂ (BF ₄) ₂	1729, 12	51,40 49,73	3,50 3,76	1,62 1,67	278-280°	244	farblos
[(Ph ₃ P) ₂ PdO ₂ CCF ₃] ₂ (BF ₄) ₂	1661, 66	54,94 53,94	3,64 4,09	-	132-135°	266	orange
[(Ph ₃ P) ₂ PtSpH] ₂ (BF ₄) ₂	1831, 34	55,09 53,71	3,85 3,88	-	294-286°	209	blaugelb

a) Wie aus den Analysenwerten hervorgeht, enthalten sämtliche Verbindungen etwas zu wenig PPh₃. Da Umkristallisieren in Gegenwart von freiem Phosphin zur Brückenspaltung führen würde, lassen sich die Analysen nicht optimieren.

b) In CHCl₃.

(0,27 mMol) Et_3OBF_4 in 5ml CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt. Nach 5 Stdn. wird mit Pentan gefällt, abfiltriert und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Farblose Kristalle;
 $\Lambda_{\text{Mol}} = 134 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{CNet})]\text{BF}_4$ (1003,43)

ber. C 50,27 H 4,03 N 2,78

gef. 49,30 3,83 2,44

3 Darstellung von Urethankomplexen des Rhodium-, Iridium(I) und Palladium(II)

Äthylcarbamat-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium und iridium(I)-tetrafluoroborat

Eine Lösung von 0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}^*$ (Rh 349mg, Ir 393mg) in 50ml CH_2Cl_2 und 0,1ml Äthanol wird unter Rühren mit 0,5 mMol (95mg) Et_3OBF_4 versetzt. Man rührt noch 15 Min. und läßt 20 Stdn. stehen. Die Lösung wird auf 20ml eingeeengt, bis zur Trübung Äther zugegeben und einige Stdn. gekühlt. Hellgelbe Nadeln, die abgesaugt und am Hochvakuum getrocknet werden.

Äthylcarbamat-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-bis-(tetrafluoroborat)

0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ (358mg) werden in 50ml CH_2Cl_2 und 0,1ml Äthanol gelöst, auf -15° gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 190mg (1 mMol) Et_3OBF_4 in 10ml Methylenchlorid langsam zugetropft. Nach 2 Stdn. bei dieser Temperatur wird wenig Pentan zugegeben und über Nacht bei -20° stehen gelassen. Der anfallende häufig ölige Niederschlag, der vor allem aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ besteht, wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird eingeeengt und das Produkt mit Äther gefällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan/Äther ergibt gelbe Kristalle (89mg, Ausb. 20%).

*) Die Isocyanato-Komplexe werden wie die entsprechenden Azide (vgl. S. 58) gewonnen.

Reaktionen unter Substitution des Äthylcarbamats:

Carbonyl-tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-tetrafluoroborat

208mg (0,25 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$ werden in CH_2Cl_2 -Lösung mit 200mg (0,76 mMol) PPh_3 versetzt. Nach 15 Min. wird mit Äther gefällt, das Produkt abfiltriert und aus Methylenchlorid/Äther/Pentan umkristallisiert. Orange Kristalle, FP. 207-209°. (νCO : 2010cm^{-1} sst, in Nujol).

$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})]\text{BF}_4$	ber.	C 65,76	H 4,52
(1004,62)	gef.	64,51	4,57

Das Filtrat der Reaktion wird zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Rückstand in CDCl_3 gelöst. In dieser Lösung läßt sich Carbamidsäureäthylester IR- und NMR-spektroskopisch identifizieren.

Cyano-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)

100mg (0,12 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$ werden in 10ccm Aceton mit 15,6mg (0,24 mMol) KCN versetzt und 2 Stdn. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CN}$ mit CH_2Cl_2 herausgelöst und mit Pentan gefällt. Trocknen am Hochvakuum, blaßgelbe Kristalle vom FP. 174° (IR in Nujol: νCN 2117s-m, νCO 2003 cm^{-1} sst).

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CN}$	(681,53)
ber.	C 66,97 H 4,44 N 2,06
gef.	65,49 4,20 1,92

Durch entsprechende Umsetzung mit NaN_3 oder KNCO erhält man die Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}_3$ bzw. NCO), die durch das IR-Spektrum charakterisiert wurden.

4 Reaktionen unter Bildung von Amido-Komplexen

41 (Äthoxycarbonyl)amido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium- und iridium(I)

- a) 0,5 mMol $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$ (Rh 416mg, Ir 460mg) werden in 70ml Benzol gelöst und unter Rühren eine aus 11,5mg (0,5 mMol) Na und 3ml Äthanol bereitete Natriumäthylat-Lösung langsam zugetropft. Nach kurzer Zeit verursacht die Bildung von NaBF_4 eine leichte Trübung. Nach 30 Min. wird bis auf 10ml eingeeengt, 10ml Pentan zugegeben und gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird auf einer Fritte gesammelt, kurz getrocknet, das Produkt mit 10ml CH_2Cl_2 herausgelöst und mit Pentan gefällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther (1:2) ergibt gelbe Kristalle. Löslich in Äthanol und Benzol, sehr gut in Methylenchlorid (Ausb. 90%).
- b) Zu einer kräftig gerührten Mischung von 1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ (M = Rh 691mg, Ir 780mg), 356mg (4 mMol) $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ und 50ml Benzol werden 46,0mg Na, gelöst in 10ml Äthanol, zugetropft. Nach wenigen Min. erhält man eine klare, gelbe Lösung. Man engt nach 1 Std. auf 10ml ein, gibt 30ml Äther und 5ml Pentan zu und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Das Gemisch wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und nach Zugabe von 100mg PPh_3 wie unter a) aufgearbeitet (Ausb. 70%).

42 Amido-Komplexe von Platin- und Kobalt(II). trans-Chloro-(äthoxycarbonyl)amido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

0,5g (0,66 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}^{111)}$ werden in 30ml Benzol gelöst und mit 0,5g (4,34 mMol) Azidoameisensäure-äthylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 60 Stdn. auf 45° Badtemperatur gehalten. Nach Einengen auf ca. 1/3

111) J.C.Bailar jr. und H.Itatani, Inorg.Chem.4,1618(1965).

des Volumens, Zugabe von Pentan bis zur Trübung und Kühlen farblose Kristalle, die nach Trocknen im Hochvakuum analysenrein sind. Das Amido-Proton läßt sich in CH_2Cl_2 -Lösung durch mehrstündiges Schütteln mit etwas D_2O gegen Deuterium austauschen.

Di- μ -(äthoxycarbonyl)amido-tetrakis(triphenylphosphin)-diplatin(II)-bis(tetrafluoroborat)

Zu einer Lösung von 402mg (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ in 60ml CH_2Cl_2 und 0,2ml Äthanol werden unter Rühren 190mg (1 mMol) Et_3OBF_4 gegeben. Nach 24 Stdn. wird auf das halbe Volumen eingeeengt und mit Äther gefällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther liefert farblose Kristalle (Ausb. 85%). Wird die Reaktion bereits nach einigen Stdn. abgebrochen, so läßt sich $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ nachweisen.

Di-(1-furoyl)amido-1.2-bis(diphenylphosphino)äthankobalt(II)

214mg (0,25 mMol) $(\text{DPE})_2\text{Co}^{112}$ in 20ml Benzol werden unter Rühren mit einer Lösung von 137mg (1,0 mMol) 1-Furoylazid (in wenigen ml des gleichen Lösungsmittels) tropfenweise versetzt (heftige N_2 -Entwicklung). Der nach 2 Tagen bei Raumtemperatur gebildete Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. 3maliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan ergibt hellgrüne Kristalle.

43 Isocyanato-Komplexe durch Thermolyse von Amido-Verbindungen

Thermolyse von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NHC}_2\text{O}_5\text{Et}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{NHC}_2\text{O}_5\text{Et}$:

Eine Lösung von 100mg des betreffenden (Äthoxycarbonyl)-amido-Komplexes in 25ml Toluol wird 20 Stdn. unter Rück-

112) A.Sacco und M.Rossi, Chem.Comm.(1965)602.

Tab. 14 Analytische Daten der dargestellten Urethan- und Amidokomplexe

Verbindung	Mol.-Gew.	Analyse		Schmp.	Molare Leitfähigkeit [cm ² /Mol.]
		Ber./Gef.	Ber./Gef. C H N		
$[(Ph_3P)_2Rh(CO)(NH_2CO_2Et)] [BF_4]^a$	831,42	55,66 55,85	4,38 4,53	148-153°	132
$[(Ph_3P)_2Ir(CO)(NH_2CO_2Et)] [BF_4]$	920,81	50,50 48,43	3,98 4,16	125-135°	129
$[(Ph_3P)_2Pd(NH_2CO_2Et)] (BF_4)_2$	893,72	50,68 49,42	4,09 4,40	-	192
$(Ph_3P)_2Rh(CO)NHCOC_2Et$	743,60 672 b)	64,61 64,27	4,88 5,17	145-147°	0
$(Ph_3P)_2Ir(CO)NHCOC_2Et$	832,89	57,68 57,16	4,36 4,59	150-152°	-
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)NHCOC_2Et$	843,24 867 b)	55,55 55,61	4,30 4,45	244-245°	-
$[(Ph_3P)_2Pt(NHCOC_2Et)]_2 (BF_4)_2$	1789,20 1712 c)	52,36 50,25	4,06 4,05	238-241°	210
$(DPE)Co(NHCOC_4H_9O)_2$	677,50 670 c)	63,82 63,77	4,76 4,71	182-183,5°	-

a) Die Urethankomplexe enthalten nach ¹H-NMR noch 0,5 CH₂Cl₂/Formeleinheit, was bei der Berechnung der Analyse berücksichtigt wurde.

b) In Benzol. c) In CHCl₃.

fluß erhitzt. Die Isocyanato-Komplexe wurden durch Zusatz von Pentan ausgefällt und IR-spektroskopisch nachgewiesen. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) entstehen in 60%iger Ausb.; der Rest ist Ausgangsverbindung. Die Platinverbindung reagiert quantitativ: Das Produkt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{NCO}$ disproportioniert teilweise zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$.

5 Reaktionen mit dem Nitrosyl-Kation

51 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ mit NOBF_4 :

0,5 mMol (357mg) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$, in 50ml äthanolfreiem CH_2Cl_2 und 1ml CH_3NO_2 gelöst, werden mit 58mg (0,5 mMol) NOBF_4 5 Stdn. gerührt. Durch Zugabe von Äther läßt sich blaßgelbes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ fällen.

Nachweis von CO_2 : In ein kleines Schlenkkölbchen, das mit einem Magnetrührer versehen ist, werden 0,25 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$, 10ml trockenes Nitromethan sowie 0,3 mMol NOBF_4 (eingeschmolzen in ein dünnwandiges Glasröhrchen) gebracht. Durch mehrmaliges Einfrieren/Abpumpen/Auftauen wird entgast und durch Zerschlagen des Röhrchens mittels des Magneten die Reaktion in Gang gesetzt. Nach 10 Min. fängt man das entstandene CO_2 in einer Gasküvette auf ($\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$ 2340, δ 667 cm^{-1}).

Ebenso reagiert das Cyanat-Ion von Bis-triphenylphosphiniminiumcyanat mit NOBF_4 unter Bildung von CO_2 .

52 Darstellung von Nitrosylkomplexen des Rhodium- und Iridium(I)

521 Durch oxidative Addition von NOBF_4 -

Chloro-nitrosyl-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium-tetrafluoroborat, Isocyanato-nitrosyl-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium- und iridium-tetrafluoroborat

0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{Rh}: \text{X}=\text{Cl}$ 346mg, $\text{X}=\text{NCO}$ 349mg; $\text{Ir}: \text{X}=\text{NCO}$ 393mg) werden in Benzol gelöst und unter Rühren

3ml Nitromethan sowie 88mg (0,75 mMol) NOBF_4 zugegeben. Nach 20 Min. wird bis zur Trübung Pentan zugesetzt und das Reaktionsgemisch einige Stdn. bei 0° stehen gelassen. Die anfallenden Kristalle (Rh: dunkelgrün, Ir: auberginefarben) werden abfiltriert und mit einigen ml Äther gewaschen und getrocknet (Ausb. 80-85%).

Dichloro-nitrosyl-bis(triphenylphosphin)rhodium

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}]\text{BF}_4$ wird in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 2 Tage bei Raumtemperatur, dann bei 0° aufbewahrt. Der entstandene gelbbraune Niederschlag von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2$ wird abfiltriert und mit wenig Methylenchlorid und Äther gewaschen.

522 Umsetzung von Isocyanato- und Azidokomplexen mit NOBF_4 und Alkoholen

Methoxycarbonyl-nitrosyl-bis(triphenylphosphin)-methanol-rhodium-tetrafluoroborat

Eine bei 35° Badtemperatur schwach übersättigte Lösung von 698mg (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$ in Benzol wird auf Zugabe von 4ml Methanol homogen. Unter rühren versetzt man mit 175mg (1,5 mMol) NOBF_4 . Die auftretende Gasentwicklung klingt während der nächsten 8 Min. ab, wobei sich die Lösung prächtig grün färbt. Man fügt Pentan hinzu und läßt zunächst 1 Std. bei Raumtemperatur, später 24 Stdn. bei 5° stehen. Schöne, dunkelgrüne Kristalle (Ausb. 90%), im festen Zustand luftstabil.

Äthoxycarbonyl-nitrosyl-bis(triphenylphosphin)-äthanol-rhodium-tetrafluoroborat

Gegenüber der Darstellung der Methoxycarbonyl-Verbindung sind folgende Änderungen zu berücksichtigen: 10ml Äthanol, 5° Badtemp., Reaktionsdauer 40 Min.

Der Kristallalkohol wird auch bei mehrtägigem Trocknen am Hochvakuum nicht abgegeben, läßt sich jedoch leicht

durch rasches Umfällen aus Aceton/Äther durch Aceton ersetzen.

Die Alkoxycarbonyl-Komplexe entstehen unter den genannten Bedingungen etwas weniger rein auch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$.

Dinitrosyl-bis(triphenylphosphin)rhodium- und iridium-tetrafluoroborat

a) Aus 0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$), 5ml Isopropylalkohol und Benzol wird eine bei 45° noch etwas Bodenkörper enthaltende Lösung hergestellt und 117mg (1 mMol) NOBF_4 unter Rühren zugegeben. Nach 20 Min. läßt man allmählich abkühlen und über Nacht bei 5° stehen. Filtrieren und Trocknen ergibt nahezu schwarze Kristalle mit tief violetter Oberflächenglanz (Ausb. 40-46%).

b) Für $\text{M}=\text{Rh}$: Eine gesättigte Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{ROH})]\text{BF}_4$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 färbt sich innerhalb einiger Stdn. schwarzbraun, während $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$ auskristallisiert. Bei Zugabe von HBF_4 zur Lösung der Alkoxycarbonyl-Komplexe ist die Reaktion schon nach 5 Min. beendet. Beim Einengen der Mutterlauge fällt ein farbloses Salz aus, das neben PPh_3 und CO sehr viel BF_4^- enthält.

Einige Reaktionen der kationischen Rhodium-Nitrosylkomplexe:
Mit Natriumazid:

Azido-nitrosyl-methoxycarbonyl- bzw. Azido-dinitrosyl-bis(triphenylphosphin)rhodium

0,25 mMol $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})\text{X}]\text{BF}_4$ ($\text{X}=\text{CO}_2\text{Me}$ 209mg, NO 194mg) werden in 20ml Methanol gelöst und mit 20mg (0,3 mMol) fein gepulvertem NaN_3 versetzt. Der nach 10 minütigem Rühren entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton/Äther umkristallisiert. Gelbbraune, bzw. rotbraune Nadelchen (65% Ausb.).

Bei der Umsetzung des ähnlich gebauten Dinitrosyl-bis(triphenylphosphin)ruthenium¹¹³⁾ mit dem Azidion erfolgt ebenfalls kein Angriff am Nitrosyl-Liganden: 230mg (0,34 mMol)

113) J.J. Levison und S.D. Robinson, J.chem.Soc.(A) 1970, 2947.

Tab. 15. Analytische Daten der dargestellten Nitrosyl-Komplexe

Verbindung	Mol.-Gew. ber.	C ber. gef.	H ber. gef.	N ber. gef.	Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit [cm ² Ω ⁻¹ Mol ⁻¹]			
[(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)(NO)Cl]BF ₄	807,80	55,02	55,71	3,74	4,19	1,73	1,52	163°	122
[(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)(NO)NCO]BF ₄	814,34	56,05	55,68	3,71	3,73	3,44	3,35	153-154°	127
[(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO)(NO)NCO]BF ₄	903,63	50,51	50,68	3,55	3,46	3,10	3,07	178-179°	136
[(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO)(CO ₂ Me)(MeOH)]BF ₄ ^{a)}	835,41	56,05	55,93	4,46	4,47	1,68	1,82	170-172°	134
[(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO)(CO ₂ Me)(Me ₂ CO)]BF ₄	861,45	57,17	56,93	4,56	4,63	1,63	1,76	140-142°	-
[(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO)(CO ₂ Et)(EtOH)]BF ₄	863,45 ^{b)}	57,03	55,69	4,86	4,68	1,63	1,71	175°	-
[(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO) ₂]BF ₄	774,10	55,86	54,72	3,88	4,03	3,62	3,58	156-158°	129
[(Ph ₃ P) ₂ Ir(NO) ₂]BF ₄	863,39	50,07	47,10	3,47	3,38	3,24	3,41	231°	114
(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO)(CO ₂ Me)N ₃	758,57	60,17	59,21	4,39	4,56	7,39	7,01	118-122°	19
(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO) ₂ N ₃	729,54	59,27	58,97	4,15	4,29	9,60	9,23	100-105°	-
(Ph ₃ P) ₂ Rh(NO)Cl ₂	728,40	59,30	57,04	4,13	4,00	1,92	1,86	208-216°	-
a) Ber./gef.: B 1,30/1,75; F 9,09/9,26; P 7,41/7,77; Rh 12,29/12,37;									
b) Gef. in CHCl ₃ : 850.									
c) Ber./gef.: F 9,81/9,39; P 8,03/8,04; Rh 13,29/14,20.									

a) Ber./gef.: B 1,30/1,75; F 9,09/9,26; P 7,41/7,77; Rh 12,29/12,37;

b) Gef. in CHCl₃: 850.

c) Ber./gef.: F 9,81/9,39; P 8,03/8,04; Rh 13,29/14,20.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{NO})_2$ werden in 40ml Benzol und 1ml EtOH gelöst und mit 0,5g NaN_3 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Durch Filtrieren und Einengen der dunkelroten Lösung erhält man die unveränderte Ausgangsverbindung.

Mit Hydrazin:

Hydrido-carbonyl-tris(triphenylphosphin)rhodium(I)

Eine Lösung von 500mg (0,58 mMol)

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{MeOH})]\text{BF}_4$ in 40ml Äthanol wird unter Rühren mit 100mg PPh_3 und 2ml 85%igem Hydrazinhydrat versetzt. Sofort Farbumschlag nach orange. Man rührt noch 1 Std. und läßt über Nacht stehen. Der orange Niederschlag wird abfiltriert, mit 5ml Äthanol gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Benzol/Pentan, gelbe Kristalle (FP. 110°), Ausb. 45%.

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$	ber.	C 71,90	H 5,05
(918,81)	gef.	70,99	5,05

6 Reaktionen von Azidokomplexen mit CO

Diisocyanato-1.2-bis(diphenylphosphino)äthan-nickel(II)

271mg (0,5 mMol) $(\text{DPE})\text{Ni}(\text{N}_3)_2^{108}$ in CH_2Cl_2 werden in einem Autoklaven 2 Tage unter 50 atm. CO-Druck gerührt. Zusatz von Pentan ergibt den Isocyanatkomplex in Form goldgelber Nadelchen (Ausb. 95%).

$(\text{DPE})\text{Ni}(\text{NCO})_2$	(541,17)
ber.	C 62,14 H 4,48 N 5,18
gef.	60,72 4,51 4,97

Diisocyanato-dicarbonyl-1.2-bis(diphenylphosphino)methan-ruthenium(II)

150mg (0,16 mMol) $(\text{DPM})_2\text{Ru}(\text{N}_3)_2$ in 30ml Benzol werden 2 Tage unter 70 atm. CO bei 60° Badtemp. gerührt. Die Lösung wird auf 1/10 des Volumens eingeeengt und das blaßgelbe Produkt mit Pentan gefällt. Umkristallisiert

aus wenig Benzol in CO-Atmosphäre (Ausb. 65%).

$(\text{DPM})\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{NCO})_2$ (625,56)

ber. C 55,68 H 3,54 N 4,48

gef. 55,38 3,52 4,69

Spaltung azidverbrückter Komplexe mit CO:

Tricarbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium- und
iridium(I)-tetrafluoroborat

0,1 mMol $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}(\text{N}_3)\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (M=Rh,Ir)
werden in gesättigter Aceton-Lösung 24 Std. unter
90 atm. CO-Druck gerührt. Das ausgefallene
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ wird abfiltriert. Das Filtrat wird
mit Pentan versetzt und das so erhaltene Produkt
aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Farblose Kri-
stalle von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (Ausb. 80%).

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ ber. C 52,78 H 3,42
(887,42) gef. 51,29 3,62

Isocyanato-carbonyl-bis(triphenylphosphin)platin(II)-
tetrafluoroborat

a) 0,25 mMol $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$ werden in 20ml
alkoholfreiem CH_2Cl_2 2 Tage unter 70 atm. CO-Druck ge-
rührt. Einengen, Fällern mit CO-gesättigtem Pentan, Küh-
len. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan unter CO führt
zu einem blaßgelben feinkristallinen Produkt, FP. 174 -
175°. Die Verbindung ist nur unter CO-Atmosphäre einige
Zeit haltbar.

b) Durch eine Lösung von 0,25 mMol
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ in 30ml alkoholfreiem
 CH_2Cl_2 wird 10 Std. CO geleitet. Isolierung wie unter a).

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]\text{BF}_4$ (876,51)

ber. C 52,07 H 3,45 N 1,60

gef. 51,29 3,64 1,38

7 Darstellung und Reaktionen von Alkoxy-carbonyl- d⁸-Metallkomplexen:

71 Neutrale CO₂R-Verbindungen

Darstellung von (Ph₃P)₂Pt(NCO)₂ und (Ph₃P)₂Pt(Cl)NCO:

Eine gesättigte, wäßrige Lösung von 415mg (1,0 mMol) K₂PtCl₄ und 1,62g (20 mMol) KOCN wird unter Rühren zu einer 45° warmen Lösung von 656mg (2,5 mMol) PPh₃ in 150ml käuflichem, absoluten Äthanol zugetropft. Nach 2 tägigem Rühren *) bei Raumtemp. wird filtriert und nacheinander mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen. Nach Trocknen analysenreines cis-(Ph₃P)₂Pt(NCO)₂. Verwendet man dagegen eine verdünnte Lösung von K₂PtCl₄ und KOCN in Wasser, so fällt nach einem Tag der gemischte Komplex (Ph₃P)₂Pt(Cl)NCO an, der aus CHCl₃/Pentan umkristallisiert wurde ($\nu_{as}^{NCO} = 2232\text{cm}^{-1}$).

(Ph₃P)₂Pt(Cl)NCO (797,2)

ber. C 55,75 H 3,76 N 1,75

gef. 55,43 3,85 1,91

Arbeitsvorschrift für die Methoxy- und Äthoxy-carbonyl- Komplexe (Ph₃P)₂M(NCO)CO₂R (M = Pd, Pt; R = Me, Et) und (Ph₃P)₂Pt(Cl)CO₂R:

1 mMol (Ph₃P)₂M(NCO)₂ bzw. (Ph₃P)₂Pt(Cl)NCO werden in 60ml CH₂Cl₂ und 5ml des betreffenden Alkohols gelöst und in einem Autoklaven 15 Stdn. unter 10 atm. CO-Druck gerührt. Anschließend wird die farblose Lösung filtriert und auf etwa 1/4 des Volumens eingengt. Zusatz von Äther und Kühlen auf 0° ergibt farblose Kristalle (Trocknen im Hochvakuum, Ausb. 85-95%).

Chloro-äthoxy-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II):

In eine Lösung von 421mg (0,5 mMol) (Ph₃P)₂Pt(NHCO₂Et)Cl

*) Wie sich IR-spektroskopisch zeigen läßt, erfolgt eine genügend rasche Substitution von Chlorid durch NCO⁻ erst durch die Bildung von cis-(Ph₃P)₂PtCl₂.

in 20ml CH_2Cl_2 und 3ml EtOH wird 10 Stdn. CO eingeleitet. Isolierung wie oben beschrieben.

Isolierung der Carbamidsäureester: Die Mutterlauge wird mit Äther versetzt und filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Identifizierung erfolgte durch IR-Spektrum und FP., z.B. Carbamidsäure-äthylester: $47-49^\circ$ (Lit.: $49-50^\circ$).

Isocyanato-(β -hydroxy)äthoxycarbonyl-bzw. phenoxy-carbonyl-bis(triphenylphosphin)platin(II)
804mg (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ in 50ml alkoholfreiem CH_2Cl_2 werden mit 1,04g (20 mMol) Äthylenglykol bzw. 1,6g (17 mMol) Phenol versetzt und 60 Stdn. bei 50 atm. CO-Druck gerührt. Füllen mit Äther, umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther. Farblose Kristalle (Ausb. 80, bzw. 60%).

Methoxycarbonyl-trifluoracetato-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)

1,23g (1,44 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ werden in 70ml äthanolfreiem CH_2Cl_2 gelöst und 15ml Methanol zugegeben. Unter Rühren wird ein langsamer CO-Strom durch die Lösung geleitet, wobei die ursprünglich gelbe Farbe des Diacetato-Komplexes allmählich verblaßt. Nach 10 Stdn. wird das Lösungsmittel bis auf ca. 10ml im Hochvakuum abgezogen und das ausgefallene Produkt nach kurzem kühlen abfiltriert. In der Mutterlauge läßt sich Trifluoressigsäuremethylester durch seine charakteristische $\text{C}=\text{O}$ bei 1789cm^{-1} nachweisen. Das rosafarbene Rohprodukt wird 3mal mit je 10ml Äther gewaschen und unter Zugabe von etwas PPh_3 aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Farblose, watteartig verfilzte Nadelchen (Ausb. 90%).

Di(methoxycarbonyl)-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

Zu einer Suspension von 447mg (0,5 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ in 40ml Benzol wird in CO-Atmosphäre eine Natriummethylat-Lösung (11,5mg Na in 3ml Methanol) langsam unter raschem Rühren zugetropft. Nach 40 Min. wird das gebildete NaBF_4 abfiltriert, wobei sich die zunächst farblose Lösung gelb färbt. Füllen mit Pentan liefert ein gelbliches Rohprodukt, das aus

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ather}/\text{Pentan}$ umkristallisiert wird. Farblose Kristalle (Ausb. 85%).

Methoxycarbonyl-dicarbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium- und iridium(I)

0,25 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NHC}_2\text{O}_5\text{Et}$ (Rh 186mg, Ir 208mg) werden in 12ml Methanol gegeben und während 90 Min. unter Rühren CO durchgeleitet. Das farblose Produkt wird abfiltriert und getrocknet, wobei sich der weniger stabile Rhodium-Komplex gelblich färbt. Die Verbindungen sind unter CO längere Zeit haltbar (Ausb. 85%).

Hexacarbonyl-bis(triphenylphosphin)diiridium(0)

a) 270mg (0,34 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO}$ in 20ml Benzol und 3ml Methanol werden bei 95 atm. CO-Druck und 70° Badtemp. 20 Stdn. in einem Autoklaven gerührt. Nach dem Abkühlen wird das hellgelbe Produkt abgesaugt und am Hochvakuum getrocknet; FP. 168-171°.

$[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Ir}]_2$	ber.	C 46,84	H 2,99
(1077,05)	gef.	45,87	3,28

b) 100mg (0,13 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}_2^{114)}$ werden in 50ml Benzol gelöst und in einem Autoklaven, der vor Versuchsbeginn sorgfältig mit CO gespült wurde, während 60 Stdn. bei 60° Badtemp. unter 100 atm. CO-Druck gerührt. Der gebildete Niederschlag ist auf Grund des IR-Spektrums mit der unter a) erhaltenen Substanz identisch.

72 Darstellung der kationischen Komplexe

$\text{trans}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{CO}_2\text{R}]\text{BF}_4$ (M=Pd, Pt).

Methoxycarbonyl-carbonyl-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-tetrafluoroborat: In eine Suspension von 380mg (0,25 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$ in 30ml Methanol wird unter Rühren 15 Stdn. ein schwacher CO-Strom geleitet. Es wird unter CO filtriert (Unterdruck vermeiden!) und einige Tage auf -40° gekühlt. Die farblose Verbindung wird

114) D.N.Cash und R.O.Harris, Canad.J.Chem. 49, 867(1971).

abfiltriert und durch längeres Aufbewahren über CaCl_2 in CO-Atmosphäre getrocknet (140mg, Ausb. 35%).

Tri- μ -carbonyl-tris(triphenylphosphin)tripalladium(0)
760mg (0,5 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$ werden in 30ml Methanol suspendiert und in einem Autoklaven 2 Tage bei 40° Badtemperatur und 40 atm. CO-Druck gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene rote Niederschlag abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet; unter CO unbegrenzt haltbar (FP. 75°).

Methoxycarbonyl- und Äthoxycarbonyl-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluoroborat

a) 424mg (0,25 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{BF}_4)_2$ werden in 30ml CH_2Cl_2 und 3ml Methanol bzw. Äthanol gelöst und während 15-18 Stdn. unter Rühren CO eingeleitet. Einengen, Füllen mit CO-gesättigtem Pentan und Kühlen ergibt farblose Kristalle.

b) Aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$: Durchführung wie unter a), jedoch wird 24 Stdn. CO-Gas eingeleitet.

73 Reaktionen an Alkoxy-carbonyl-Komplexen

Typische Umsetzungen der Alkoxy-carbonyl-Kationen:

Umesterung: 227mg (0,25 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Et}]\text{BF}_4$ werden in 20ml Methanol 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und danach 10 Min. lang CO durch die erkaltete Lösung geleitet. Beim Einengen im Vakuum erfolgt Kristallisation von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$.

Substitution von CO durch Triphenylphosphin:

Methoxycarbonyl- und Äthoxycarbonyl-tris(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluoroborat: Eine Lösung von 223mg $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{CH}_3]\text{BF}_4$ bzw. 227mg $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{BF}_4$ (je 0,25 mMol) in CH_2Cl_2 wird mit 66mg (0,25 mMol) Triphenylphosphin 15 Min. gerührt und danach das Lösungsmittel abgezogen.

Spaltung des CO₂R-Liganden mit HBF₄:

Hydrido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)platin(II)-
tetrafluoroborat

Eine Lösung von 200mg (0,22 mMol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Et}]\text{BF}_4$ in Aceton wird mit 10%iger wäßriger HBF₄ im Überschuß 24 Stdn. geschüttelt. Die gelbgefärbte Acetonphase wird abgetrennt, eingeeengt und mit Pentan versetzt. Das sich abscheidende Öl kristallisiert beim längeren Stehen in der Kälte. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Äther unter CO ergibt gelbliche Kriställchen.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{H}]\text{BF}_4$	ber.	C 53,19	H 3,74
(835,50)	gef.	52,72	3,99

Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)platin(II)-
tetrafluoroborat

0,2 mMol der Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{R}]\text{BF}_4$ (R=Me, Et) werden unter CO in Methylenchlorid gelöst, 2ml wäßrige HBF₄-Lösung (ca. 40 proz.) zugegeben und 2 Stdn. kräftig gerührt. Die CH₂Cl₂-Phase wird abgetrennt, das Produkt mit Äther gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Benzol farblose Kristalle vom FP. 270°.

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$	ber.	C 51,08	H 3,48
(869,94)	gef.	51,20	3,80

Bei der entsprechenden Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Et}$ mit HBF₄ in CH₂Cl₂ läßt sich $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]\text{BF}_4$ isolieren.

Reaktion von Chloro-methoxycarbonyl-bis(triphenylphosphin)-
platin(II) mit Triäthylloxoniumtetrafluoroborat:

Zu 407mg (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{Me}$ in 50ml Benzol wird eine Lösung von 95mg (0,5 mMol) Et₃OBf₄ in 10ml alkoholfreiem Methylenchlorid tropfenweise hinzugegeben. Nach 1 Std. Rühren wird das CH₂Cl₂ abgezogen. Es scheiden sich schöne farblose Kristalle ab, die IR-spektroskopisch als $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$ identifiziert werden.

Tab. 16 Analysenwerte der dargestellten Alkoxy-carbonyl-Komplexe

Verbindung	Mol.-Gew.		C		H		N		Schmp. (Zers.)
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
(Ph ₃ P) ₂ Pa(NCO)CO ₂ Me	732,05	735 ^a)	63,99	63,70	4,54	4,81	1,91	1,82	225-228°
(Ph ₃ P) ₂ Pa(NCO)CO ₂ Et	746,07	747 ^a)	64,40	63,86	4,73	4,97	1,88	1,86	162-163°
(Ph ₃ P) ₂ Pa(O ₂ CCF ₃)CO ₂ Me	803,05		59,83	58,96	4,14	4,10	-	-	157°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CO ₂ Me	820,74		57,01	56,44	4,05	4,35	1,71	1,75	246-247°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CO ₂ Et	834,76	872 ^a)	57,55	57,43	4,23	4,53	1,68	1,69	228-230°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CO ₂ (CH ₂) ₂ OH	851,75		56,10	55,50	4,08	4,34	1,65	1,62	182°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO)CO ₂ Ph	888,79		59,92	58,00	3,98	4,06	1,59	1,56	-
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Me	814,23		56,06	55,82	4,09	4,27	-	-	223-227°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CO ₂ Et	828,20		56,56	55,85	4,26	4,26	-	-	214-217°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CO ₂ Me) ₂	837,77	839 ^b)	57,35	57,34	4,33	4,53 ^c)	-	-	178-183°
(Ph ₃ P) ₂ Pa(CO)CO ₂ Me]BF ₄	804,86		58,20	58,13	4,13	4,46			130°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CO)CO ₂ Me]BF ₄	893,53		52,42	52,57	3,72	4,09			184-185°
(Ph ₃ P) ₂ Pt(CO)CO ₂ Et]BF ₄	907,56		52,94	52,14	3,89	3,79			149°
(Ph ₃ P) ₃ PtCO ₂ Me]BF ₄	1127,82		59,64	58,20	4,29	4,11			186-188°
(Ph ₃ P) ₃ PtCO ₂ Et]BF ₄	1141,84		59,96	59,68	4,41	4,54			182-183°
(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO) ₂ CO ₂ Me	742,56		64,70	64,11	4,48	4,35			129°
(Ph ₃ P) ₂ Ir(CO) ₂ CO ₂ Me	831,85	811 ^a)	57,76	58,18	4,00	4,52			131-134°

a) In Benzol. b) In CHCl₃. c) Ber./gef.: Pt 23,29/23,44; O 7,64/7,61.

8 Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit weiteren Nucleophilen und CO

Di- μ -isocyanato-diisocyanato-diammin-dipalladium(II)

Durch eine Suspension von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ in Benzol wird unter Rühren 24 Stdn. gleichzeitig CO und NH_3 geleitet. Nach Abfiltrieren erhält man durch Zugabe von Pentan zum Filtrat einen weißlich-gelben Niederschlag, der abgesaugt und mit einigen ml CH_2Cl_2 gewaschen wird. Im IR-Spektrum des weißen Produkts fehlen die charakteristischen PPh_3 -Schwingungen.

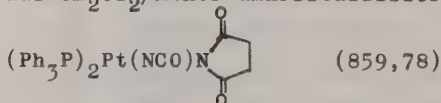


ber. C 11,68 H 3,46 N 20,26

gef. 13,67 3,44 21,63

Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ mit Succinimid und CO:

402mg (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ werden in 50ml CH_2Cl_2 gelöst, 800mg Succinimid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter 24 atm. CO gerührt. Das Produkt wird mit Äther gefällt, gründlich mit Äther gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert.



ber. C 57,27 H 3,95 N 3,26

gef. 56,62 3,98 2,98

Bis(thiophenolato)-bis(triphenylphosphin)platin(II)

In CO-Atmosphäre wird zu einer Lösung von 0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ in 40ml CH_2Cl_2 334mg (3,0 mMol) Thio-phenol gegeben und 3 Stdn. gerührt. Fällern mit Äther, Abfiltrieren. Gelbe Kristalle, die mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$ ber. C 61,14 H 3,79

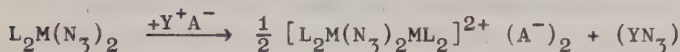
(938,70) gef. 61,35 4,26

Ähnlich erhält man durch 3-stündiges Einleiten eines HCN-gesättigten CO-Stromes den Dicyanokomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen an koordinierten Azid- und Isocyanatliganden in planaren d^8 -Komplexen vom Typ $(Ph_3P)_2MX_2$ ($M = Pd, Pt$) und $trans-(Ph_3P)_2M(CO)X$ ($M = Rh, Ir$) beschrieben.

Bei der Umsetzung von monomeren Diazido-Nickel, Palladium- und Platin(II)-Komplexen mit verschiedenen Lewis-Säuren Y^+ bilden sich Salze der azidverbrückten, dimeren Kationen:

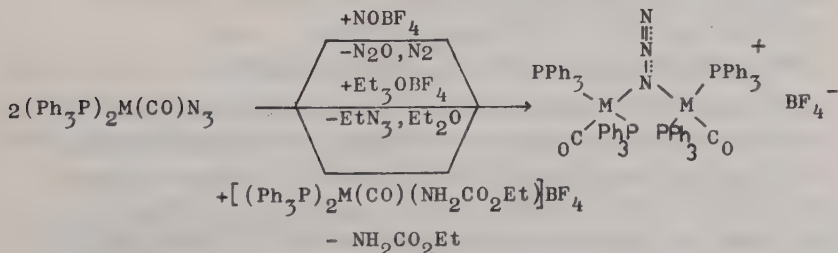


$M = Ni$; $L_2 = DPE$

$M = Pd, Pt$; $L = PPh_3$

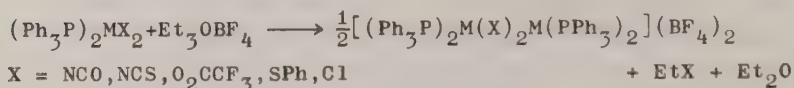
$Y = H, NO, Et_3O, RC_6H_4N_2$; A^- = schwach koordinierendes Anion, z.B. BF_4^-

Durch Reaktion der Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen $(Ph_3P)_2M(CO)N_3$ mit Oxonium- oder Nitrosyltetrafluoroborat lassen sich isoelektronische, zweikernige Kationen mit nur einer Azidbrücke gewinnen, die auch aus $(Ph_3P)_2M(CO)N_3$ und $[(Ph_3P)_2M(CO)(NH_2CO_2Et)]BF_4$ zugänglich sind:

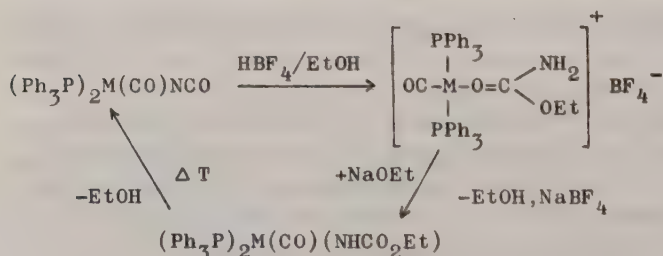


Die partielle Alkylierung von Pseudohalogenid-Liganden mit Oxoniumsalz stellt ferner auch eine einfache Methode zur

Darstellung von Palladium- und Platin(II)-Komplexen mit anderen Pseudohalogenid-Brücken dar:



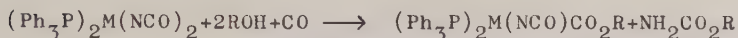
Die Isocyanatokomplexe $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) setzen sich mit HBF_4 und Äthanol zu Carbamidsäureester-Komplexen um; der $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ -Ligand läßt sich leicht mit basischeren Neutralliganden oder mit nucleophilen Anionen substituieren sowie mit Alkoholat zum Amido-Liganden deprotonieren, der bei der Thermolyse wieder in Isocyanat übergeht:



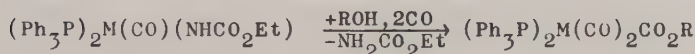
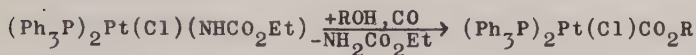
Bei entsprechenden Reaktionen der Palladium- und Platin-komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ mit HBF_4 und Äthanol werden die Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})](\text{BF}_4)_2$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NHC}_2\text{O}_2\text{Et})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ isoliert.

Durch oxidative Addition von NO^+ an die Rhodium- und Iridium(I)-Isocyanatokomplexe erhält man die pentakoordinierten Kationen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{NO})\text{NCO}]^+$. Dagegen liefert die Umsetzung der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{NCO}, \text{N}_3$) mit NOBF_4 in Gegenwart von Alkoholen ROH in Abhängigkeit vom Rest R und der Temperatur die Alkoxycarbonyl-Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})(\text{CO}_2\text{R})(\text{ROH})]\text{BF}_4$ oder den Dinitrosylkomplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO})_2]\text{BF}_4$.

Die Isocyanatokomplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) reagieren mit CO und Alkohol zu Alkoxycarbonyl-Verbindungen, wobei ein NCO-Ligand als Carbamidsäureester abgespalten wird:

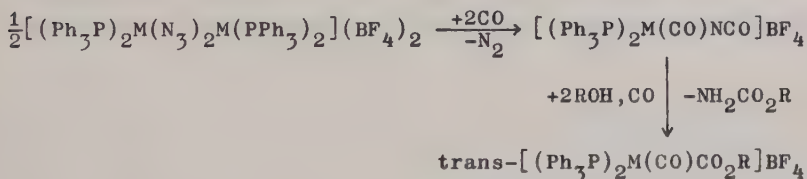


d^8 -Metallkomplexe mit dem Amido-Liganden NHCO_2Et lassen sich besonders leicht in CO_2R -Verbindungen überführen:

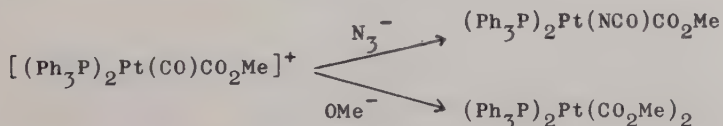


$\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$

Bei der Carbonylierung der azidverbrückten Palladium- und Platinkomplexe mit CO und Alkoholen entstehen Alkoxycarbonyl-carbonyl-kationen unter Spaltung der Azid-Brücken:



Durch nucleophilen Angriff von Azid- oder Methylationen am Carbonylliganden der Platinverbindung erhält man die entsprechenden neutralen Komplexe:



IR- und NMR-Spektren sowie Dipolmomente der Verbindungen werden mitgeteilt und im Hinblick auf Struktur und Bindungsverhältnisse diskutiert.

Lebenslauf

Am 26. August 1943 wurde ich als Sohn des Dr. Erwin v. Werner und seiner Ehefrau Anna-Maria, geb. Herzig, in Pethau (kr. Zittau) geboren.

Von 1949 bis 1955 besuchte ich die Grundschule in Helfta (DDR), anschließend die Realschule in Grafing bis 1960. Im Juni 1963 legte ich an der Frühlings-Oberrealschule in München die Reifeprüfung ab. Zwischen Oktober 1963 und März 1965 leistete ich Wehrdienst bei der Bundeswehr.

Ich begann das Chemiestudium im Sommersemester 1965 an der Ludwig-Maximilians-Universität München, wo ich im Oktober 1969 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens bestand. Seither arbeite ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Beck am Institut für Anorganische Chemie.

